

CHARLES WINDSON ISIDORO HAMINIUK

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO E FRACIONAMENTO PÉCTICO
DAS POLPAS INTEGRAIS DE ARAÇÁ (*Psidium cattleianum sabine*)
E AMORA-PRETA (*Rubus spp*)**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Tecnologia de
Alimentos ao Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia de alimentos, Setor de Tecnologia da
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Lucia Masson

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Maria Rita Sierakowski

CURITIBA

2005

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos pais (Rafael e Maria Helena) pelo dom da vida e a minha amada esposa Giselle, pelo seu apoio e amor incondicional (com todo amor).

AGRADECIMENTO

Gostaria de prestar um agradecimento as minhas orientadoras professora Maria Lucia e a professora Maria Rita por toda a ajuda e orientação na realização deste trabalho.

A professora Dr^a. Maria Lucia Masson, por ter acreditado em mim, bem como por ter sempre me apoiado e me motivado durante o percurso desse projeto. Ainda gostaria de agradecer todos os conselhos e o apoio em projetos futuros, os quais foram e são de fundamental importância para o meu crescimento profissional.

A professora Dr^a. Maria Rita Sierakowski por ter me recebido em seu laboratório e ter me permitido a realização da parte experimental desse projeto. Agradeço também os conselhos valiosos e as conversas agradáveis.

Ao professor Dr. José Raniere Mazile Bezerra Vidal pela amizade e orientação desde o tempo de graduação e por ter me motivado ao início da minha vida científica e a professora Dr^a Ivanise Guilherme Branco pelas excelentes aulas de Fenômenos de Transporte, as quais me foram muito úteis.

A minha família por todo apoio, carinho e atenção que foram dedicados a mim durante a minha vida pessoal e profissional. Um agradecimento especial à Arlete, Dona Celina, Marisol, Marcos, Sérgio, Reni e minha prima Dayane.

Aos amigos do Laboratório de Biopolímeros: Francine, Tatiane, Cristiane, Gustavo, Jerry, e as professoras Lucy, Sandra e Miriam e do Laboratório de Processos Biotecnológicos: A Professora Dr^a Luciana Vandenberghe, Celso, Ricardo e Mitiyo.

A Doutoranda Pablyana Cunha, da Universidade Federal do Ceará pela ajuda e pelas boas risadas durante sua passagem por Curitiba.

Ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos pela oportunidade de mostrar meu trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro para a minha total dedicação.

A todos aqueles que direta ou indiretamente participaram da elaboração deste trabalho e principalmente a Deus, que me permitiu a concretização de mais uma etapa da minha vida.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVO PRINCIPAL.....	3
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. ARAÇÁ.....	5
2.2. AMORA-PRETA.....	7
2.3. PECTINA.....	9
2.3.1. Substâncias Pécicas.....	10
2.4. REOLOGIA	12
2.4.1. Classificação reológica dos fluidos.....	13
2.4.1.1. Fluidos Newtonianos.....	13
2.4.1.2. Fluidos Não-Newtonianos	14
2.4.1.2.1. Fluidos pseudoplásticos	15
2.4.1.2.2. Fluidos dilatantes.....	15
2.4.1.2.3. Fluidos de Bingham.....	16
2.4.1.2.4. Fluidos tixotrópicos.....	17
2.4.1.2.5. Fluidos reopéticos	17
2.4.2. Modelos Reológicos	18
2.4.2.1. Modelo de Ostwald-De-Waele (Lei da Potência)	18
2.4.2.2. Modelos que consideram a tensão inicial	19
2.4.2.2.1. Modelo de Bingham.....	19
2.4.2.2.3. Modelo de Casson.....	20
2.4.2.2.4. Modelo de Mizrahi-Berk.....	21
2.4.3. Medidas Reológicas	21
2.4.3.1 Viscosímetros (Sistema capilar).....	22
2.4.3.2. Reômetros (Sistema rotacional).....	24
2.4.3.2.1. Reômetro rotacional de cilindro concêntrico.....	25
2.4.3.2.2. Reômetro rotacional de cone e placa	26
2.4.3.2.3. Reômetro rotacional de placa paralela	26
2.4.4. Efeito da temperatura	27
2.4.5. Reometria usando cilindros concêntricos – obtenção de τ e γ	27
2.4.5.1. Derivação da equação básica.....	31

2.4.5.2. Aplicação em fluidos newtonianos	32
2.4.5.3. Aplicação em fluidos que seguem a lei da potência.....	33
2.4.6. Escolha do sistema reológico em função do material analisado	34
3. MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1. MATÉRIA-PRIMA E OBTENÇÃO DA POLPA	35
3.2. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS POLPAS	36
3.2.1. Análises Físico-Químicas	36
3.2.1.1. pH	36
3.2.1.2. Teor de sólidos solúveis.....	36
3.2.1.3. Acidez titulável	37
3.2.1.4. Umidade.....	37
3.2.1.5. Frações pécticas	37
3.2.2. Análise Física	38
3.2.2.1. Reometria: caracterização reológica em sistema não oscilatório	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS POLPAS	42
4.1.1. Polpa de Araçá	42
4.1.2. Polpa de Amora-Preta	42
4.2. COMPORTAMENTO REOLÓGICO	43
4.2.1. Polpa de Araçá	43
4.2.2. Polpa de Amora-Preta	48
4.2.3. Viscosidade Aparente.....	54
4.2.3.1. Polpa de Araçá	54
4.2.3.2. Polpa de Amora-Preta.....	56
4.2.4. Efeito da temperatura sobre os parâmetros reológicos.	57
4.2.4.1. Polpa de Araçá	57
4.2.4.2. Polpa de Amora-Preta.....	59
4.3. FRAÇÕES PÉCTICAS	60
4.3.3. Relação entre a viscosidade aparente e a fração de pectina solúvel em água (PSA).....	66
4.3.3.1. Polpa de Araçá	66
4.3.3.2. Amora-Preta.....	67
5. CONCLUSÃO	70

REFERÊNCIAS	73
APÊNDICE	79

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1. Composição química do araçá (<i>Psidium</i> spp).....	6
TABELA 2.2. Composição físico-química do suco clarificado de amora-preta.....	9
TABELA 2.3. Classificação para as substâncias pécticas.....	11
TABELA 4.1. Composição físico-química da polpa de araçá integral.....	42
TABELA 4.2. Composição físico-química da polpa de amora-preta integral.....	43
TABELA 4.3. Parâmetros reológicos* do modelo da Lei da Potência para a polpa de araçá integral.....	47
TABELA 4.4. Parâmetros reológicos* do modelo de Herschel-Bulkley para a polpa de amora-preta integral.....	52
TABELA 4.5. Frações pécticas da polpa de araçá integral como função da temperatura.....	60
TABELA 4.6. Parâmetros obtidos pela regressão linear dos dados das frações PSA e PIA da polpa de araçá integral em função da temperatura.....	62
TABELA 4.7. Frações pécticas da polpa de amora-preta integral como função da temperatura.....	63
TABELA 4.8. Parâmetros da equação polinomial para as frações PSA e PIA como uma função da temperatura para a polpa de amora-preta integral.....	65
TABELA 4.9. Viscosidade aparente a $50s^{-1}$ em função da temperatura da polpa de araçá integral.....	66
TABELA 4.10. Viscosidade aparente a $50s^{-1}$ em função da temperatura da polpa de amora-preta integral.....	68
Tabela A.1. Dados experimentais de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento para a polpa de araçá integral (Reômetro DV-III+ e rotor SC4-27)*.....	79
Tabela A.2. Dados experimentais de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento para a polpa de amora-preta integral (Reômetro LVDV-III e rotor SC4-34)*.....	80
Tabela A.3. Dados experimentais de taxa de cisalhamento e viscosidade aparente ajustado pelo modelo da lei da potência para a polpa de araçá integral (Reômetro DV-III+ e rotor SC4-27)*.....	81
Tabela A.4. Dados experimentais de taxa de cisalhamento e viscosidade aparente ajustado pelo modelo de Herschel-Bulkley para a polpa de amora-preta integral (Reômetro LVDV-III e rotor SC4-34)*.....	82
Tabela A.5. Taxa de cisalhamento típicas de materiais familiares e processamento (STEFFE, 1996).....	83

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1. Araçazeiro	5
FIGURA 2.2. Araçá (<i>Psidium cattleianum</i> sabine)	6
FIGURA 2.3. Amoreira-preta	7
FIGURA 2.4. Amora-preta (<i>Rubus</i> spp).....	8
FIGURA 2.5. Unidade do ácido α -D-galacturônico.....	10
FIGURA 2.6. Classificação dos fluidos segundo comportamento reológico	15
FIGURA 2.7. Curva de escoamento para vários tipos de fluidos independentes do tempo.	16
FIGURA 2.8. Curvas de escoamento para fluidos dependentes do tempo	17
FIGURA 2.9. Viscosímetros capilares de vidro de Ostwald e Cannon-Fenske (Tubo – U)	22
FIGURA 2.10. Viscosímetro capilar de alta pressão.....	23
FIGURA 2.11. Esquema de funcionamento do reômetro rotacional tipo Searle (cilindro concêntrico, cone-placa e placa-placa).	24
FIGURA 2.12. Esquema de funcionamento do reômetro rotacional tipo Couette (Cilindro concêntrico, cone-placa e placa-placa).	24
FIGURA 2.13. Diagrama esquemático do reômetro de cilindro concêntrico (tipo Searle)	25
FIGURA 2.14. Sistema cone-placa com o cone cortado	26
FIGURA 2.15. Sistema de placas paralelas	27
FIGURA 2.16. Tipico sistema de cilindro concêntrico (baseado na DIN 53018).....	28
FIGURA 3.1. Diagrama de fluxo para obtenção das polpas de Araçá e Amora-Preta.....	35
FIGURA 3.2. Reômetro DV-III+	38
FIGURA 3.3. Reômetro LVDV-III	38
FIGURA 3.4. Acessórios do reômetro DV-III+ e LVDV-III.....	39
FIGURA 4.1. Reograma da polpa de araçá integral a 10°C, utilizando o reômetro DV-III+ e o rotor SC4-27.	43
FIGURA 4.2. Reograma da polpa de araçá integral a 20°C, utilizando o reômetro DV-III+ e o rotor SC4-27.	44
FIGURA 4.3. Reograma da polpa de araçá integral a 30°C, utilizando o reômetro DV-III+ e o rotor SC4-27.	44
FIGURA 4.4. Reograma da polpa de araçá integral a 40°C, utilizando o reômetro DV-III+ e o rotor SC4-27.	45

FIGURA 4.5. Reograma da polpa de araçá integral a 50°C, utilizando o reômetro DV-III+ e o rotor SC4-27.	45
FIGURA 4.6. Reograma da polpa de araçá integral a 60°C, utilizando o reômetro DV-III+ e o rotor SC4-27.	46
FIGURA 4.7. Modelo da Lei da Potência ajustado ao reograma da polpa de araçá integral, obtido no reômetro DV-III+ e rotor SC4-27.	48
FIGURA 4.8. Reograma da polpa de amora-preta integral a 10°C, utilizando o reômetro LVDV-III e rotor SC4-34.	49
FIGURA 4.9. Reograma da polpa de amora-preta integral a 20°C, utilizando o reômetro LVDV-III e rotor SC4-34.	49
FIGURA 4.10. Reograma da polpa de amora-preta integral a 30°C, utilizando o reômetro LVDV-III e rotor SC4-34.	50
FIGURA 4.11. Reograma da polpa de amora-preta integral a 40°C, utilizando o reômetro LVDV-III e rotor SC4-34.	50
FIGURA 4.12. Reograma da polpa de amora-preta integral a 50°C, utilizando o reômetro LVDV-III e rotor SC4-34.	51
FIGURA 4.13. Reograma da polpa de amora-preta integral a 60°C, utilizando o reômetro LVDV-III e rotor SC4-34.	51
FIGURA 4.14. Modelo de Herschel-Bulkley ajustado ao reograma da polpa de amora-preta integral, obtido no reômetro LVDV-III e rotor SC4-34.	53
FIGURA 4.15. Curvas da viscosidade aparente da polpa de araçá integral calculada pelo modelo da Lei da Potência.	55
FIGURA 4.16. Viscosidade aparente da polpa de amora-preta integral calculada pelo modelo de Herschel-Bulkley.	56
FIGURA 4.17. Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente* da polpa de araçá integral ajustado pela equação de Arrhenius.	58
FIGURA 4.18. Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente* da polpa de amora-preta integral ajustado pela equação de Arrhenius.	59
FIGURA 4.19. Efeito da temperatura nas frações PSA, PSO, PSAC e PSH extraídas da polpa de araçá integral.	61
FIGURA 4.20. Regressão linear dos dados das frações PSA e PIA em função da temperatura para a polpa de araçá integral.	62
FIGURA 4.21. Efeito da temperatura nas frações PSA, PSO, PSAC e PSH da polpa de amora-preta integral.	64

FIGURA 4.22. Equação polinomial ajustada as frações PSA e PIA como uma função da temperatura para a polpa de amora-preta integral.	65
FIGURA 4.23. Relação entre a viscosidade aparente e a quantidade de ácido galacturônico da fração PSA para polpa de araçá integral.....	67
FIGURA 4.24. Relação entre a viscosidade aparente e a quantidade de ácido galacturônico da fração PSA para polpa de amora-preta integral.	68
FIGURA A.1. Curva padrão do Ácido galacturônico.	84

NOMENCLATURA

D_a	= Diâmetro do copo	mm
D_i	= Diâmetro interno	mm
K	= Índice de consistência	Pa.s^n
K_H	= Índice de consistência de Herschel-Bulkley	Pa.s^n
K_M	= Índice de consistência de Mizrahi-Berk	Pa.s^n
K_{OC}	= Índice de consistência de Casson	Pa.s^n
K_{OM}	= Raiz quadrada da tensão inicial de Mizrahi-Berk	$(\text{Pa})^{0/5}$
L	= Comprimento do copo	mm
n	= Índice de comportamento	
n_H	= Índice de comportamento de Herschel-Bulkley	
n_M	= Índice de comportamento de Mizrahi-Berk	
R^2	= Coeficiente de correlação	
SSR	= Soma dos quadrados dos resíduos	
SQR	= Soma quadrática devido à regressão	
SQT	= Soma quadrática total	
y_{obs}	= Valor experimental	
y_{pred}	= Valor previsto pelo modelo	
χ^2	= Chi-quadrado	
σ	= Tensão de cisalhamento	Pa
γ	= Taxa de cisalhamento	(1/s)
σ_{OH}	= Tensão inicial de Herschel-Bulkley	Pa
η_{ap}	= Viscosidade aparente	Pa.s
η_p	= Viscosidade plástica de Bingham	Pa.s
μ	= Viscosidade newtoniana	Pa.s
E_a	= Energia de Ativação	KJmol^{-1}
T	= Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
D	= Diâmetro interno do tubo	mm
Q	= Vazão	m^3/s
ΔP	= Queda de pressão ao longo de L	Pa
Ω	= Velocidade do rotor	rad/s
R_a	= Raio do rotor	mm
R_i	= Raio do cilindro de medida	mm

a	= Altura da ponta removida	mm
α	= ângulo do cone	°
R _c	= Raio externo do cone	mm
R _T	= Raio do corte	mm
M	= Torque	
R	= Raio interno do cilindro	mm
h	= Altura interna do cilindro	mm
R _b	= Raio do rotor	mm
u	= Velocidade linear	
ω	= Velocidade angular do rotor	rad/s
RIA	= Resíduo insolúvel em álcool	
PSA	= Fração péctica solúvel em água	mg/g
PSO	= Fração péctica solúvel em oxalato de potássio	mg/g
PSAC	= Fração péctica solúvel em ácido clorídrico	mg/g
PSH	= Fração péctica solúvel hidróxido de sódio	mg/g
PIA	= Fração péctica insolúvel em água (frações PSO, PSAC e PSH)	mg/g
CAG	= Conteúdo de ácido galacturônico	mg/g

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do tratamento térmico sobre o comportamento reológico e as frações pécnicas das polpas integrais de araçá (*Psidium cattleianum sabine*) e amora-preta (*Rubus spp*). O araçá e amora-preta foram processadas em despulpadeiras (araçá – tela de 1,5mm) e amora-preta (1,0mm e 0,5mm). Essas aberturas foram escolhidas com o objetivo de se obter uma polpa homogênea. As medidas reológicas foram realizadas em reômetros Brookfield, modelo DV-III+ para polpa de araçá e modelo LVDV-III para a polpa de amora-preta, com adaptador para pequena quantidade de amostra, sendo as medidas reológicas realizadas em uma faixa de temperatura de 10-60°C. Os dados reológicos foram ajustados ao modelo da lei da potência para a polpa de araçá e ao modelo de Herschel-Bulkley para a polpa de amora-preta. Uma quantidade representativa de amostra das polpas (30g), após o tratamento térmico (15 minutos), foi usada para a obtenção de quatro frações (PSA-fração solúvel em água, PSO-fração solúvel em oxalato de potássio, PSAC-fração solúvel em ácido clorídrico e PSH-fração solúvel em hidróxido de sódio). O conteúdo de ácido galacturônico dessas frações foi determinado pela utilização de um espectrofotômetro (520nm) pelo método alcalino do m-hidroxibifinil. As polpas de araçá e de amora-preta apresentaram um comportamento não-newtoniano, com caráter pseudoplástico. O modelo da lei da potência e de Herschel-Bulkley descreveram bem o comportamento reológico da polpa de araçá e amora-preta, respectivamente, apresentando altos coeficientes de determinação. A viscosidade aparente das polpas diminuiu com o aumento da temperatura e com a taxa de cisalhamento, no entanto, a polpa de araçá apresentou uma tendência de aumento a 60°C. A energia de ativação calculada para a polpa de araçá a 50 s⁻¹ foi de 11,03 KJmol⁻¹ e para a polpa de amora-preta foi de 18,27 KJmol⁻¹. Houve diferença significativa (p<0,05) na quantidade de ácido galacturônico nas frações PSA, PSO, PSAC e PSH para polpa de araçá e amora-preta com o aumento da temperatura, sendo que ambas as polpas apresentaram na quantidade de ácido galacturônico uma tendência de decréscimo na fração insolúvel em água (PIA) e de aumento na fração solúvel em água (PSA), com o aumento da temperatura. As viscosidades aparentes das polpas mostraram-se ser altamente dependentes da fração de pectina solúvel em água (PSA), ou seja, com o aumento da quantidade de ácido galacturônico dessa fração devido a influência da temperatura, ocorre uma diminuição significativa no valor da viscosidade aparente.

Palavras-chave: Reologia, temperatura, viscosidade aparente, araçá, amora-preta.

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the effect of heat treatment on rheological behavior and pectic fractions of whole cattley guava (*Psidium cattleianum*) and blackberry (*Rubus spp*) pulps. The cattley guava and blackberry fruits were processed in a depulper (cattley guava – 1,5mm screen) and blackberry (1,0mm and 0,5mm screen). This mesh was chosen in order to obtain an uniform consistency. The rheological measurements were carried out with a concentric cylinder Brookfield rheometer, model DV-III for cattley guava pulp and model LVDV-III for blackberry pulp, using a small sample adapter in a temperature range of 10-60°C. The rheological data of the cattley guava pulp were fitted according to the power law model and the blackberry pulp data were fitted according to Herschel-Bulkley model. A representative sample of the pulps (30g), after the heat treatment (15 minutes), was used to obtain four fractions of pectic substances (PSA-water insoluble fraction, PSO-oxalate soluble fraction, PSAC-acid soluble fraction and PSH-alkali soluble fraction). The galacturonic acid content of this fractions was spectrophotometrically determined (520nm) by the alkaline m-hydroxybiphenyl method. The cattley guava and blackberry pulp showed a non-Newtonian behavior, with shear thinning character. The power law model and Herschel-Bulkley model described well the rheological behavior of the cattley guava and blackberry pulp, respectively, with high determination coefficients. The apparent viscosity of the pulps decreased with the temperature and shear rate increase, however, the cattley guava pulp showed an increase tendency up to 60°C. The activation energy value calculated to the cattley guava pulp at 50 s⁻¹ was 11,03 KJmol⁻¹ and for the blackberry pulp was 18,27 KJmol⁻¹. There was significative difference (p<0,05) in the amount of galacturonic acid for the fractions PSA, PSO, PSAC and PSH to the cattley guava and blackberry pulp with the temperature increase, whereas both pulps showed a decrease tendency in the amount of galacturonic acid to the water insoluble fraction (PIA) and an increase tendency to the soluble water fraction (PSA), with the temperature increase. The apparent viscosity of the pulps showed to be highly dependent on the water soluble fraction (PSA), in other words, with the increase in the amount of galacturonic acid of this fraction due to the temperature influence, a significative decrease on the apparent viscosity value occurred.

Keywords: Rheology, temperature, apparent viscosity, cattley guava, blackberry.

1. INTRODUÇÃO

As pequenas frutas vêm despertando a atenção dos produtores e do mercado consumidor mundial, sendo o morango o representante mais importante desse grupo (DUARTE FILHO et al., 2001), além do qual, destacam-se a framboesa, a acerola, o mirtilo, o araçá e a amora-preta.

O araçá é um fruto de regiões tropicais e subtropicais que tem sua origem no Brasil (Amazônia) e nas Guianas. O fruto é arredondado, de coloração verde, amarela ou vermelha de acordo com a espécie. A polpa é branca, amarelada ou avermelhada, mucilaginosa, aromática, contendo muitas sementes. Encontrado no Brasil em estado silvestre, prefere solos secos e não é exigente quanto ao clima, resistindo a geadas, sendo sua frutificação de janeiro a maio (SILVA & TASSARA, 1998).

Originárias da Ásia, as amoreiras foram, provavelmente, introduzidas na Europa por volta do século XVII. A partir de sua implantação no estado do Rio Grande do Sul, vem sendo cultivada em Santa Catarina, São Paulo, Paraná e Minas Gerais, com destaque para o estado introdutor da cultura, sendo o maior produtor nacional, com aproximadamente 700 t/ano (SANTOS et al., 1996).

As frutas em geral possuem altas quantidades de pectina, sendo esse polissacarídeo um componente indispensável em muitos produtos, principalmente no setor alimentício, mas também em outros setores, visto que é uma substância que possui uma ampla aplicação como geleificante e estabilizante natural (HERBSTREITH & FOX, 2005).

Seu uso é crescente como agente geleificante, mas também por promover aumento da viscosidade. Pode ser o hidrocolóide de escolha em doces e geléias, preparações de frutas para iogurtes, bebidas e sucos de frutas concentrados, sobremesas de fruta, produtos lácteos geleificados, produtos de confeitaria e produtos lácteos acidificados diretamente ou fermentado. Dentre outras propriedades estão a prevenção de flotação em preparados de frutas, a estabilidade de produtos de panificação, estabilização protéica, maciez, controle de sinerese, melhoria da textura e aumento do volume (CPKELCO, 2002).

O Brasil é um grande exportador de frutas tropicais “in natura”. Mas não detém informações completas sobre características dos produtos regionais que podem sofrer alterações no processo de produção. Para aproveitar-se deste mercado emergente que, por proporcionar menor perda que a exportação de frutas frescas pode garantir maior lucros aos exportadores, algumas indústrias nacionais começam a se preocupar

em estudar o comportamento de determinados sucos para projetar novas unidades de processamento. Este conhecimento é indispensável aos projetos de tubulação e dimensionamentos de bombas e aos sistemas de agitação e mistura, que precedem a chegada dos sucos concentrados às prateleiras dos supermercados (VIDAL, 2000).

A inexistência de dados reológicos sobre frutas tropicais na literatura tem levado a indústria nacional a utilizar no processo de fabricação destes sucos condições semelhantes às aplicadas na produção de suco de laranja. Mas por terem propriedades diferentes, os resultados não atingem o mesmo nível de qualidade. Para obter sucos concentrados com qualidade capaz de conquistar o exigente paladar dos consumidores do exterior, a indústria brasileira deverá respeitar características exclusivas de cada fruta, como grau de pectina, o teor de açúcares e quantidade de fibras.

Uma forma prática de colocar produtos como o araçá e a amora-preta junto ao consumidor, aumentar sua vida de prateleira (shelf-life) e ainda evitar as perdas decorrentes de defeitos de aparência, é processando o fruto e seus derivados na forma de, sucos, néctares, sorvetes, sobremesas geleificadas e outros. Para a fabricação desses produtos na indústria utiliza-se a polpa de fruta, a qual é submetida aos processos de industrialização, como por exemplo, bombeamento, agitação, transporte em tubulações, evaporadores, entre outros (IBARZ et al., 1996).

Para a definição dos processos é indispensável o conhecimento das suas propriedades físicas, químicas e características sensoriais. Dentre essas propriedades, o comportamento reológico ocupa posição de grande destaque, sendo útil não só como medida de qualidade, mas também em projetos, avaliação e operação dos equipamentos (IBARZ, GONÇALVES & EXPLUGAS, 1996).

As medidas reológicas são consideradas como uma ferramenta analítica por fornecer uma instrospecção da organização estrutural dos alimentos (HOLDSWORTH, 1971), sendo os dados reológicos essenciais em processos, controle de qualidade, avaliações sensoriais, estabilidade e aceitação dos produtos pelos consumidores (ABU-JDAYIL et al., 2002; STEFFE, 1996).

Nas avaliações reológicas normalmente são utilizados reômetros. Esses equipamentos têm grande aceitação no controle de qualidade e desenvolvimento de produtos. As vantagens são inúmeras, principalmente por possibilitar a determinação do valor absoluto da viscosidade, pois esses equipamentos dispõem de sensores dentro das normas ISO e adequados para diferentes tipos de problemas (cilindros concêntricos para produtos poucos viscosos e placa/cone para amostras de alta viscosidade ou altas taxas de cisalhamento).

Esses equipamentos são muito práticos de usar, porém é necessário uma análise crítica dos resultados para que a situação ensaiada não seja avaliada de forma simplista. A descrição do comportamento reológico não-newtoniano é feita através de modelos empíricos que são usados para relacionar os dados de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento. Os modelos mais práticos para uma análise mais detalhada e que estão sendo utilizados neste trabalho são: Ostwald-de-Waele (Lei da Potência), Herschel-Bulkley, Mizrahi-Berk e Casson, que são apresentados como:

$\sigma = K (\dot{\gamma})^n$	Ostwald-de-Waele (Lei da Potência)
$\sigma - \sigma_{oH} = K_H (\dot{\gamma})^{n_H}$	Herschel-Bulkley
$\sigma^{1/2} - K_{oM} = K_M (\dot{\gamma})^{n_M}$	Mizrahi-Berk
$\sigma^{1/2} = K_{oC} + K_C (\dot{\gamma})^{1/2}$	Casson

onde σ (Pa) é a tensão de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) é a taxa de cisalhamento, σ_{oH} , K_{oM} , K_{oC} são parâmetros de tensão inicial de escoamento, K , K_H , K_M e K_C são índices de consistência e n , n_H e n_M são índices de comportamento.

Os modelos de Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk possuem três parâmetros a serem determinados, enquanto os modelos de Casson e Ostwalde-de-Waele (Lei da Potência) apenas dois, e nestes últimos modelos, os parâmetros podem ser determinados por regressão linear. No caso dos modelos de Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk o método linear só poderá ser usado quando a magnitude da tensão inicial puder ser determinada experimentalmente ou por outro método de recorrência (VIDAL, 2000).

1.1. OBJETIVO PRINCIPAL

Avaliar a influência da temperatura no comportamento reológico das polpas de Araçá (*Psidium cattleianum sabine*) e Amora-Preta (*Rubus spp*), assim como caracterizar as frações de pectina das polpas (forma integral) em função da temperatura.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a influência da temperatura nas frações de pectina solúveis em água, em oxalato de potássio, em ácido clorídrico e hidróxido de sódio das polpas em estudo, na faixa de 10 a 60°C;
- Quantificar as substâncias pécticas solúveis e insolúveis em água e o ácido D-galacturônico em cada fração;
- Avaliar as propriedades reológicas das polpas, descrevendo o comportamento em termos dos modelos de Ostwald-de-Waele (Lei da Potência), Mizrahi-Berk, Herschel-Bulkley e Casson para as polpas de Araçá (*Psidium cattleianum sabine*) e Amora-Preta (*Rubus spp*) na faixa de temperatura de 10 a 60°C;
- Correlacionar o efeito que a temperatura tem sobre as frações de pectina na forma de polpa integral, em relação ao efeito da temperatura na viscosidade aparente das polpas de Araçá (*Psidium cattleianum sabine*) e Amora-Preta (*Rubus spp*).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ARAÇÁ

O araçazeiro é uma árvore que pode variar de 70 cm a 10 m de altura (Figura 2.1), de casca lisa escamosa e copa esparsa. As folhas são geralmente avermelhadas quando jovens, possuindo flores branco-esverdeadas. Este arbusto é encontrado no Brasil em estado silvestre, preferindo solos secos, não sendo exigente quanto ao clima e com frutificação de janeiro a maio.

FIGURA 2.1. Araçazeiro



Fonte: PIER, 2005.

Fruto do araçazeiro, o araçá (Figura 2.2), tem o seu sabor lembrando um pouco o da goiaba, embora seja um pouco mais ácido e de perfume mais acentuado. Os frutos são arredondados, de coloração verde, amarela ou vermelha de acordo com a espécie. É usado no preparo de sorvetes e refrescos e também de um doce muito parecido com a goiabada (BIBVIRT, 2005).

FIGURA 2.2. Araçá (*Psidium cattleianum sabine*)



Fonte: KUEHN, 2003.

Nem todos os cultivares de araçá rendem frutos adequados para serem processados industrialmente, pois na elaboração da polpa, necessita-se de frutas que proporcionem um produto de boa consistência, sabor e cor, que são os três fatores que mais influenciam na qualidade de néctares e sucos (CEREZAL et al., 1995). Por outro lado, deve-se considerar que existem diferenças na qualidade dos frutos, inclusive para uma mesma variedade, o que pode ser explicado, dentre outros fatores, devido às distintas condições climáticas existentes nas diferentes regiões de cultivo (PINTO, 1981).

A Tabela 2.1 apresenta a composição química do araçá (*Psidium spp*), a qual é a variedade mais comum encontrada.

TABELA 2.1. Composição química do araçá (*Psidium spp*).

Parâmetros	Valores
Energia (Cal)	37,8
Proteína (%)	1,0
Gordura (%)	0,2
Carboidratos (%)	8,0
Cálcio (mg)	14,0
Fósforo (mg)	30,0

* Fonte: FRANCO, 1999.

Além da composição nutricional da fruta, as características físicas responsáveis pela aparência, tais como tamanho, forma e coloração da casca, constituem-se como fatores importantes para a aceitabilidade dos consumidores. Associada às características físicas, é também de grande importância os constituintes químicos da polpa, que são responsáveis pelo sabor e aroma característicos dos frutos.

O teor de sólidos solúveis dos frutos é muito importante, uma vez que, quanto maior a quantidade de sólidos solúveis existentes, menor será a quantidade de açúcar a ser adicionado na indústria quando os frutos forem processados, diminuindo o custo de produção e aumentando a qualidade do produto, segundo RODRIGUES et al. (1977).

2.2. AMORA-PRETA

A amoreira-preta (Figura 2.3), assim como a framboeseira, faz parte de um grande grupo de plantas do gênero *Rubus*. Este gênero pertence à família Rosaceae, na qual existem outros gêneros de importância para a fruticultura brasileira (*Malus*, *Prunus*, *Pyrus*, *Prunus*, entre outros).

FIGURA 2.3. Amoreira-preta



Fonte: WSSA, 2005.

A fruta (Figura 2.4) apresenta coloração vermelho-escuro, quase preta, quando madura, com polpa vermelho-escuro. Em relação ao cultivo, desenvolve-se bem em

todo o Brasil, apresentando crescimento rápido e adaptando-se a qualquer tipo de solo, tendo a sua frutificação entre setembro a novembro (BIBVIRT, 2005).

FIGURA 2.4. Amora-preta (*Rubus spp*)



Fonte:DHILA, 2005.

Devido ao baixo custo de implantação, manutenção do pomar e principalmente a reduzida utilização de defensivos agrícolas, a cultura se apresenta como opção dentro da agricultura familiar. É uma cultura de retorno rápido, pois no segundo ano entra em produção, e fornece ao pequeno produtor opções de renda, destinando seu produto ao mercado 'in natura', indústria de produtos lácteos, congelados e fabricação de geléias caseiras (BIBVIRT, 2005).

A amoreira-preta (*Rubus spp*) é uma planta rústica, apresenta frutas de alta qualidade nutricional e valor econômico significativo, cujo cultivo vem crescendo nos estados do Rio Grande do Sul e de São Paulo. Em Minas Gerais, suas qualidades agronômicas vêm sendo trabalhadas como uma das opções para a pequena propriedade agrícola (ANTUNES et al., 2000; ANTUNES, 2002). Em razão da rápida perda de qualidade pós-colheita há uma grande limitação quanto ao atendimento do mercado de frutas frescas (PERKINS-VEAZIE et al., 1999). Ainda uma outra característica da amora-preta é a alta presença de compostos polifenólicos. As antocianinas conferem à polpa e ao suco coloração altamente atrativa, embora o

tornem instável a tratamentos térmicos severos, que resultam em produtos escurecidos e de sabor alterado.

Além do consumo in natura, a amora-preta é destinada à produção de polpa, geleificados e sucos naturais (BASSOLS & MOORE, 1981). No entanto, na literatura não há estudos relacionados à composição da polpa integral da amora-preta. Devido à polpa integral apresentar valores próximos de sólidos solúveis ao suco de amora-preta, a Tabela 2.3 apresenta a composição físico-química do suco clarificado da amora-preta, das variedades Brazo, Guarani e Tupi.

TABELA 2.2. Composição físico-química do suco clarificado de amora-preta.

Características	Cultivares		
	Brazo	Guarani	Tupi
Sólidos solúveis (°Brix)	6,80	7,60	7,60
Acidez total (% ácido Isocítrico)	1,43	0,96	0,89
Açúcares redutores totais (%)	3,77	5,45	5,72
Antocianinas (mg/100g)	39,86	16,36	8,14
Relação (°Brix/Acidez)	4,74	7,89	8,57

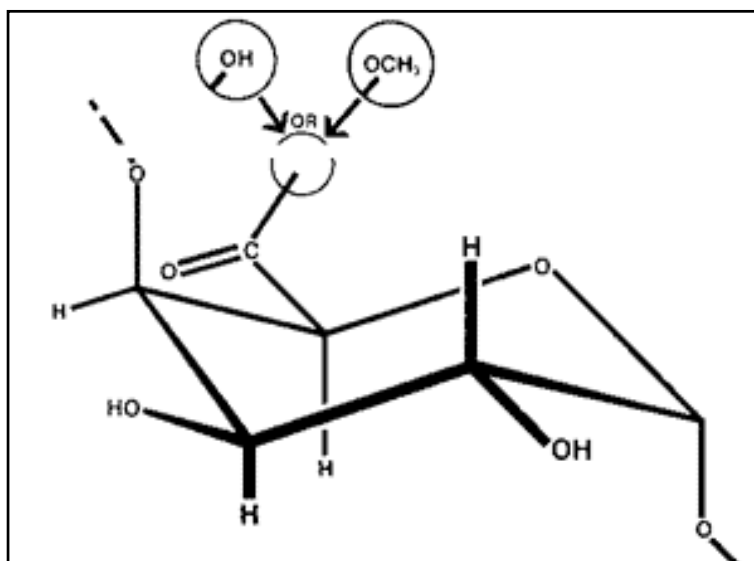
* Fonte: GRANADA et al., 2001.

2.3. PECTINA

Como um dos principais produtos obtidos a partir do aproveitamento de resíduos agrícolas, a pectina compreende a designação de um grupo de polissacarídeos valiosos, extraídos de vegetais comestíveis e usados amplamente como agentes geleificantes e estabilizantes pela indústria alimentícia (CHRISTENSEN, 1984).

Segundo o CCRC (2005), a pectina é um grupo de polissacarídeos complexos formado por ligações α -1,4 de ácido de D-galacturônico. Até 20% dos carboidratos da molécula de pectina são açúcares neutros, como D-glucose, L-arabinose e L-ramnose, sendo que o esqueleto principal da molécula pectica é formado por cadeias lineares de ácido D-galacturônico. A estrutura conformacional do ácido α -D-galacturônico pode ser visualizada na Figura 2.5.

FIGURA 2.5. Unidade do ácido α -D-galacturônico.



Fonte: IPPA (2005)

2.3.1. Substâncias Pécicas

Como um heteropolissacarídeo com composição variável de acordo com a origem e condições de extração, as substâncias pécicas não podem ser caracterizadas em termos de uma estrutura específica e conformação (CHRISTENSEN, 1984). Todas as pectinas apresentam unidades de L-ramnose unidas a partir de ligações 1,2 à cadeia principal, proporcionando dobras rígidas na cadeia molecular, condição estrutural básica para a formação de géis (COULTATE, 1998).

Os polissacarídeos pécicos são altamente hidrofílicos e a água que eles mantêm na parede celular, proporciona propriedades plásticas, condição necessária para a sua expansão. As paredes celulares primárias contêm cerca de 65% de água (RAVEN et al., 1999).

Os grupos carboxílicos dos ácidos galacturônicos podem estar parcialmente esterificados por grupos metoxílicos e completamente ou parcialmente neutralizados por uma ou mais bases. A protopectina é a substância precursora da pectina, insolúvel em água, presente em tecidos vegetais e que hidrolisada limitadamente resulta em ácidos pectínicos ou pectina. Ácidos pectínicos são ácidos poligalacturônicos coloidais, com teores intermediários de grupamentos metoxilados, cujos sais são o pectato e o poligalacturonato. Pectinas são ácidos pectínicos solúveis em água, com concentração variável de grupos metil éster (usualmente 70%) e o grau de neutralização tais que

sejam capazes de formar géis com açúcar e ácido sob condições favoráveis (CHRISTENSEN, 1984).

As substâncias pécticas encontradas na parede celular dos vegetais possuem diversos valores de grau de metoxilação, uma vez que esses vegetais contêm enzimas como a pectinesterase e além disso mudanças no grau de metoxilação podem ocorrer durante o desenvolvimento em resposta a injúrias ou durante o processamento e estocagem (MCFEETERS & ARMSTRONG, 1984)

O termo substâncias pécticas é empregado de modo geral abrangendo substâncias com propriedades diferentes e difíceis de serem separadas uma das outras. Em 1994 a SAQ (Sociedade Americana de Química) adotou a “Nomenclatura Revisada de Substâncias Pécticas” que até hoje é adotada como padrão. A Tabela 2.3 apresenta a classificação para as substâncias pécticas:

TABELA 2.3. Classificação para as substâncias pécticas

Classificação	Descrição
Substâncias pécticas	É um grupo complexo de derivados de carboidratos de forma coloidal que são extraídos de plantas e contêm elevada proporção de unidades de ácido galacturônico, que estão em forma de cadeia. Os grupos carboxílicos dos ácidos poligalacturônicos podem estar parcialmente esterificados por uma ou mais bases.
Protopectina	São substâncias insolúveis em água que originam as substâncias pécticas, sendo encontradas nas plantas e que por hidrólise produzem pectina e ácidos pectínicos.
Ácidos Pectínicos	São substâncias coloidais constituídas por ácidos poligalacturônicos com uma proporção muita pequena de grupos metoxílicos, e dependendo do grau de metoxilação podem formar géis com sacarose em meio ácido, ou, se com baixo teor de grupos metoxil, em presença de cátions bivalentes.
Pectinatos	São sais de ácidos pectínicos.
Pectina (s)	São ácidos pectínicos solúveis em água com grau de esterificação e de neutralização variável que podem geleificar com açúcar e ácido sob condições adequadas.

Fonte: Adaptado de PILNIK E VORAGEN (1970); (CHRISTENSEN, 1984).

As substâncias pécticas podem ser extraídas e fracionadas conforme sua solubilidade em três frações: alto grau de metoxilação (solúvel em água fria), baixo grau de metoxilação e pectato de cálcio (agentes quelantes) e protopectina (extraída com solução fria de hidróxido de sódio ou solução de ácidos quentes), (PILNIK & VORAGEN, 1970). Os agentes quelantes são utilizados para as substâncias pécticas que possuem ligação com o cálcio (Ca^{2+}) ou outros íons divalentes. Esses agentes removem o cálcio por complexação, rompendo as ligações intermoleculares entre os polímeros e permitindo sua solubilização (CARNEIRO, 2000).

As séries de extrações realizadas são empíricas e a interpretação dos resultados torna-se um pouco subjetiva, pois as substâncias pécticas com baixo teor de metoxilação podem ser solúveis em água dependendo dos íons presentes na amostra. Os resultados obtidos também podem variar dependendo do tempo e da temperatura utilizadas durante as extrações (PILNIK & VORAGEN, 1970).

2.4. REOLOGIA

A reologia é a ciência que estuda as propriedades mecânicas dos materiais que determinam seu escoamento quando solicitados por forças externas. O campo da reologia estende-se desde a mecânica de fluidos newtonianos até a elasticidade de Hooke (BIRD et al., 1960). Segundo MCCLEMENTS (2005), a reologia é importante em diferentes áreas da ciência dos alimentos. Muitas das propriedades texturais que os humanos percebem quando consomem alimentos são basicamente reológicas na natureza, isto é, cremosidade, suculência, maciez, suavidade e dureza. A estabilidade e aparência dos alimentos freqüentemente depende das características reológicas e de seus componentes.

A reologia desempenha um importante papel no desenvolvimento, fabricação e processamento de produtos alimentícios. As propriedades reológicas também servem como um meio de controlar e monitorar um processo industrial (SHARMA et al., 2000).

Fluidos reais deformam-se irreversivelmente, ou seja, quando tensões são aplicadas sobre esses materiais, eles escoam. A energia da deformação é dissipada dentro dos fluidos em forma de calor e não pode ser recuperada se a tensão aplicada for cessada. Aqui é importante ressaltar que devido ao escoamento, esses materiais são estudados na reologia, pela relação entre sua taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento (VIDAL, 2000).

Segundo IBARZ et al (1996), a importância do conhecimento do comportamento reológico dos derivados de frutas está na sua utilização como medida de qualidade, além de ser indispensável em projetos, avaliação e operação dos equipamentos processadores de alimentos e de fundamental importância na economia de energia, o que, atualmente, se tornou extremamente importante a ponto de cada vez mais as operações de troca de calor e massa serem feitas de forma precisa.

A crescente necessidade e procura dos parâmetros reológicos para os diversos fluidos manipulados nas indústrias de processamento está ligada também a grande importância econômica que estes fluidos e equipamentos de manipulação representam atualmente (VIDAL, 2000).

2.4.1. Classificação reológica dos fluidos

Um fluido define-se como uma substância que se deforma continuamente quando se submete a um esforço constante, sem se importar quão pequeno seja este esforço. De todas as propriedades dos fluidos, a viscosidade requer uma maior atenção no estudo do fluxo de um fluido (STREETER, 1996). A viscosidade é a propriedade do fluido que descreve a magnitude da resistência devido às forças cisalhantes dentro do fluido (SHARMA et al., 2000).

2.4.1.1. Fluidos Newtonianos

As propriedades reológicas de fluidos newtonianos são independentes da taxa de cisalhamento e do histórico anterior de cisalhamento, e dependentes somente da composição e temperatura (VIDAL, 2000). Para um fluido newtoniano ideal, a tensão de cisalhamento é uma função linear da taxa de cisalhamento, e a constante de proporcionalidade para esta relação μ é chamada de viscosidade newtoniana (SHARMA et al., 2000).

A equação matemática que descreve a viscosidade é dada pela equação 2.1:

$$\sigma = \mu(\dot{\gamma}) \quad (2.1)$$

onde:

- σ = Tensão de cisalhamento ($\text{N.m}^{-2} = \text{Pa}$)
 γ = Taxa de cisalhamento (s^{-1})
 μ = Viscosidade newtoniana (Pa.s)

Muitos alimentos, como leite, suco de maçã, suco de laranja, vinho e cerveja exibem um comportamento newtoniano (SHARMA et al., 2000).

2.4.1.2. Fluidos Não-Newtonianos

Os fluidos viscosos não-newtonianos não apresentam proporcionalidade entre a taxa de cisalhamento e a tensão cisalhamento (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 1999). Os fluidos não-newtonianos podem ser dependentes ou independentes do tempo. Para os fluidos não-newtonianos independentes do tempo, à temperatura e composição constantes, a viscosidade aparente depende da taxa de cisalhamento ou da tensão de cisalhamento (RAO & RIZVI, 1986).

Para fluidos não-newtonianos o termo viscosidade é substituído por η_{ap} que é a viscosidade aparente e é função do gradiente de velocidade (VIDAL, 2000), (equação 2.2):

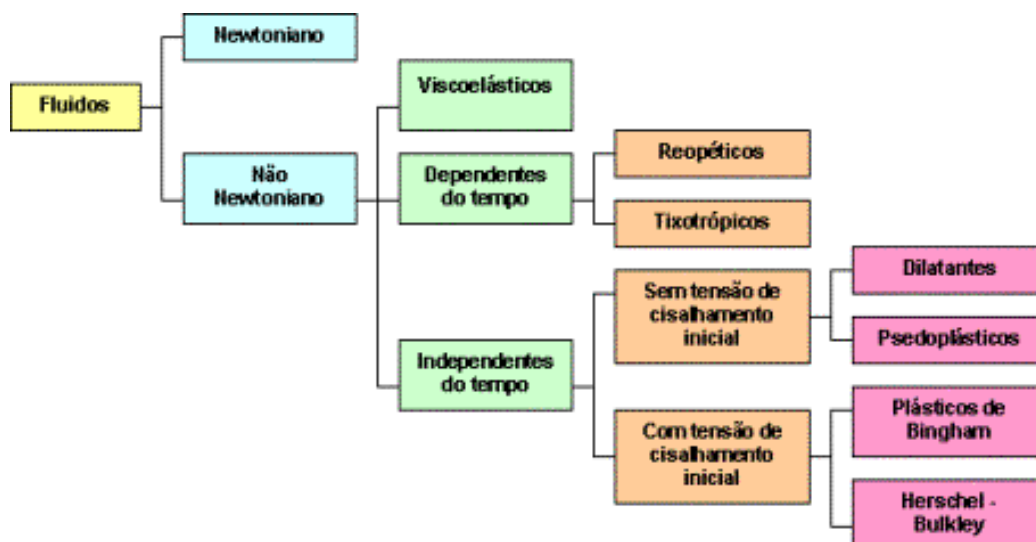
$$\eta_{ap} = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (2.2)$$

onde:

- η_{ap} = Viscosidade aparente (Pa.s)
 σ = Tensão de cisalhamento ($\text{N.m}^{-2} = \text{Pa}$)
 γ = Taxa de cisalhamento (s^{-1})

Um exemplo da classificação simples do comportamento reológico dos fluidos é apresentado na Figura 2.6.

FIGURA 2.6. Classificação dos fluidos segundo comportamento reológico



Fonte: STEFFE (1996)

2.4.1.2.1. Fluidos pseudoplásticos

Neste grupo encontra-se a maioria dos fluidos de componentes de comportamento não-newtoniano. São fluidos independentes do tempo, sem tensão residual, que começam a escoar sob a ação de tensões de cisalhamento infinitesimais (VIDAL, 2000).

Este tipo de fluido demonstra um decréscimo na viscosidade com um aumento na tensão de cisalhamento (MCCLEMENTS, 2005), sendo que a taxa de cisalhamento versus a tensão de cisalhamento forma uma linha convexa (SHARMA et al., 2000). Esses fluidos em repouso apresentam um estado desordenado, e quando submetidos a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas tendem a se orientar na direção da força aplicada. Quanto maior a tensão aplicada, maior será a ordenação. Consequentemente, a viscosidade aparente será menor (HOLDSWORTH, 1971).

Alguns exemplos de fluidos pseudoplásticos são: sucos de frutas concentrados, purê de maçã, pasta de amido e proteínas (RHA, 1978). Em geral, os purês de frutas e vegetais são fluidos pseudoplásticos. A consistência desses produtos é um importante parâmetro de qualidade industrial (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 1999).

2.4.1.2.2. Fluidos dilatantes

Os fluidos dilatantes apresentam o comportamento inverso ao fenômeno da pseudoplasticidade, ou seja, a viscosidade do fluido aumenta à medida que aumenta a

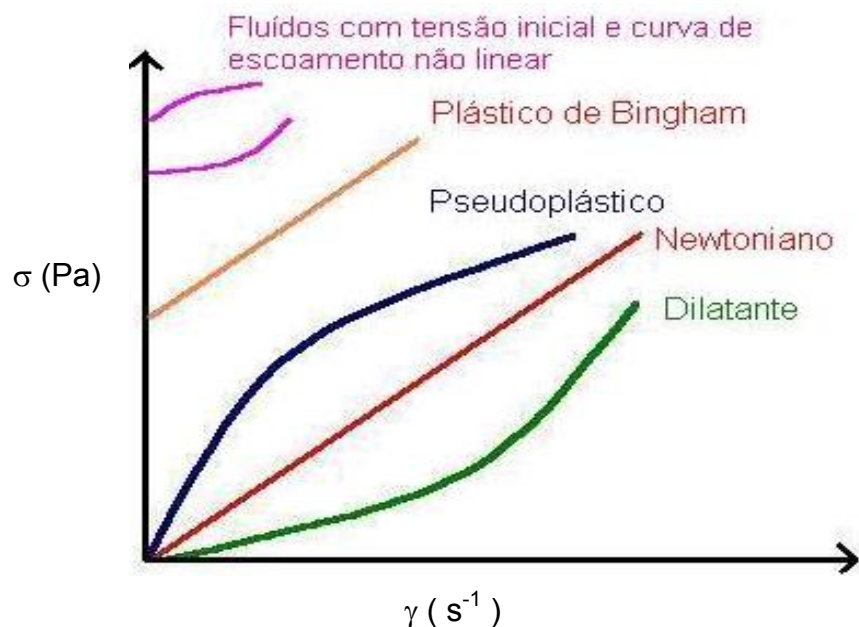
taxa de cisalhamento. Esse tipo de fluxo somente é encontrado em líquidos que contém uma alta proporção de partículas rígidas insolúveis em suspensão (BOURNE, 1982). Alguns tipos de mel e suspensões de amido se enquadram nessa categoria (SHARMA et al., 2000; STEFFE, 1996).

2.4.1.2.3. Fluidos de Bingham

Segundo MCCLEMENTS (2005), o fluido de Bingham se comporta como um sólido sob condições estáticas. Uma certa quantidade de força deve ser aplicada antes que o fluxo seja induzido (tensão inicial). Alguns exemplos de fluidos alimentícios que representam esse comportamento são: molhos de tomate, maionese, clara de ovo batida e margarina (BOURNE, 1982).

A Figura 2.7 apresenta as curvas de escoamento para fluidos independentes do tempo:

FIGURA 2.7. Curva de escoamento para vários tipos de fluidos independentes do tempo.



Fonte: SHARMA et al., 2000.

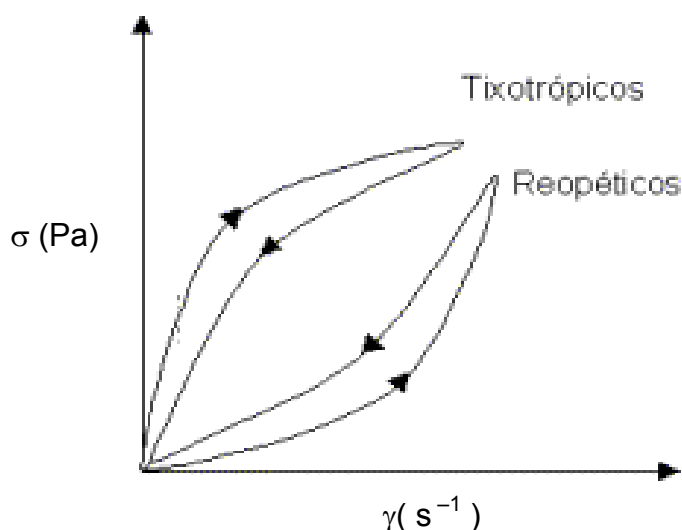
2.4.1.2.4. Fluidos tixotrópicos

Fluidos desse grupo apresentam um comportamento reológico dependente do tempo. Um fluido tixotrópico é aquele no qual a viscosidade aparente diminui com o tempo quando o fluido é submetido a uma taxa de cisalhamento constante. Fluidos desse tipo são conhecidos por conter pequenas partículas (cristais ou biopolímeros) que são mantidos juntos por forças fracas. O cisalhamento do material separa as partículas agregadas e então ocorre uma menor resistência ao escoamento e a viscosidade decresce com o tempo até um valor constante ser alcançado (MCCLEMENTS, 2005). Exemplos desse fluido são gelatinas, cremes, manteigas, molhos para saladas, entre outros (SHARMA et al., 2000).

2.4.1.2.5. Fluidos reopéticos

Em alguns alimentos, a viscosidade aparente do fluido aumenta com o tempo quando sujeito a uma taxa constante de cisalhamento. Há diferentes razões para este comportamento. A mais importante é que o cisalhamento aumenta a frequência das colisões entre as moléculas ou partículas dos fluidos, que pode levar para um aumento de agregados e consequentemente um aumento na viscosidade aparente (MCCLEMENTS, 2005). Este tipo de comportamento não é comum em alimentos, mas pode ocorrer em soluções de amido altamente concentradas (SHARMA et al., 2000).

A Figura 2.8 apresenta as curvas de escoamento para os fluidos dependentes do tempo:



Fonte: SHARMA et al., 2000.

2.4.1.2.6. Fluidos viscoelásticos

Muitos produtos alimentícios não são líquidos puros ou sólidos puros, mas possuem propriedades reológicas que são parcialmente viscosas e parcialmente elásticas (MCCLEMENTS, 2005). Quase todas as soluções, de polímeros, mesmo diluídas, apresentam comportamento viscoelástico, e muitas vezes, este comportamento não é detectado por instrumentos não preparados para essas medidas. Clara de ovo é o exemplo típico do comportamento viscoelástico (VIDAL, 2000).

2.4.2. Modelos Reológicos

Os modelos reológicos são úteis para relacionar propriedades reológicas de um fluido com grandezas práticas, como concentração, temperatura, pH, índice de maturação, entre outros. Esses modelos podem ser isotérmicos ou não isotérmicos. No primeiro caso, descrevem o comportamento de um fluido a uma temperatura fixa, e no último, incluem relações específicas, como funções da temperatura. Dependendo do modelo utilizado, possuem ou não tensão inicial (VIDAL, 2000).

2.4.2.1. Modelo de Ostwald-De-Waele (Lei da Potência)

Muitos fluidos alimentícios exibem comportamento pseudoplástico e são caracterizados através do modelo Lei da Potência (STEFFE, 1996):

$$\sigma = K\gamma^n \quad (2.3)$$

ou

$$\log_{10} \sigma = \log_{10} K + n \log_{10} \gamma \quad (2.4)$$

onde:

- K = Índice de consistência (Pa.s)
- n = Índice de comportamento (adimensional)
- γ = Taxa de cisalhamento (s^{-1})
- σ = Tensão de cisalhamento (Pa)

Ao se dividir a equação 2.4 pela taxa de cisalhamento ($\log_{10}\dot{\gamma}$) obtêm-se a equação que governa a viscosidade aparente dos fluidos pseudoplásticos:

$$\eta_{ap} = \frac{K}{\dot{\gamma}} + n \quad (2.5)$$

Neste caso a viscosidade aparente do fluido diminui à medida que aumenta a tensão de cisalhamento. Se na equação 2.3 o índice de comportamento reológico n for > 1 o fluido é considerado dilatante, o qual corresponde ao fenômeno inverso da pseudoplasticidade, pois a viscosidade do fluido aumenta à medida que aumenta a taxa de cisalhamento. Se n for < 1 o fluido é considerado pseudoplástico.

2.4.2.2. Modelos que consideram a tensão inicial

Esses modelos são usados para fluidos que só iniciam o processo de escoamento quando a tensão de cisalhamento aplicada supera uma tensão inicial que é própria de cada um destes materiais (VIDAL, 2000).

2.4.2.2.1. Modelo de Bingham

$$\sigma - \sigma_o = \eta_p \dot{\gamma} \quad (2.6)$$

onde:

σ = Tensão de cisalhamento (Pa)

σ_o = Tensão inicial (Pa)

η_p = Viscosidade plástica de Bingham

$\dot{\gamma}$ = Taxa de cisalhamento (s^{-1})

2.4.2.2.2. Modelo de Herschel-Bulkley

A relação geral que descreve o comportamento dos fluidos não-newtonianos é o modelo de Herschel-Bulkley (STEFFE, 1996).

$$\sigma = K_H \gamma^{n_H} + \sigma_{oH} \quad (2.7)$$

onde:

σ = Tensão de cisalhamento (Pa)

σ_{oH} = Tensão de cisalhamento inicial (Pa)

K_H = Índice de consistência

n_H = Índice do comportamento do fluido (Pa.sⁿ)

γ = Taxa de cisalhamento (s⁻¹)

Esse modelo é uma forma modificada da Lei da Potência (RAO & COOLEY, 1982), ou seja, o que diferencia um do outro é a presença ou ausência do termo da tensão de cisalhamento inicial.

2.4.2.2.3. Modelo de Casson

O modelo de Casson tem sido usado para alimentos, particularmente para estimar a tensão inicial K_{oc} , segundo GEHRKE (1996). No caso do modelo de Casson, a curva da tensão de cisalhamento versus a taxa de deformação pode ser transformada em uma linha reta pela plotagem da raiz quadrada da tensão de cisalhamento versus a raiz quadrada da taxa de cisalhamento. Chocolate é um exemplo notável deste tipo de fluido (SHARMA et al., 2000). CASSON (1959) propôs a seguinte expressão matemática:

$$\sigma^{\frac{1}{2}} = K_{oc} + K_c \gamma^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

onde:

- γ = Taxa de cisalhamento (s^{-1})
- σ = Tensão de cisalhamento (Pa)
- K_{oc} = Tensão inicial
- K_c = Viscosidade plástica de Casson

2.4.2.2.4. Modelo de Mizrahi-Berk

Obtido pela modificação da equação de Casson, este modelo foi criado para ser utilizado no estudo do escoamento de suco de laranja concentrado e suspensões de partículas interagindo entre si em um meio pseudoplástico.

Para descrever o comportamento reológico do suco de laranja concentrado, MIZRAHI & BERK (1972), desenvolveram a seguinte equação reológica :

$$\sigma^{\frac{1}{2}} - K_{oM} = K_M \gamma^{n_M} \quad (2.9)$$

onde:

- σ = Tensão de cisalhamento (Pa)
- K_M = Índice de consistência
- n_M = Índice de comportamento do fluido
- K_{oM} = Raíz quadrada da tensão inicial
- γ = Taxa de cisalhamento (s^{-1})

2.4.3. Medidas Reológicas

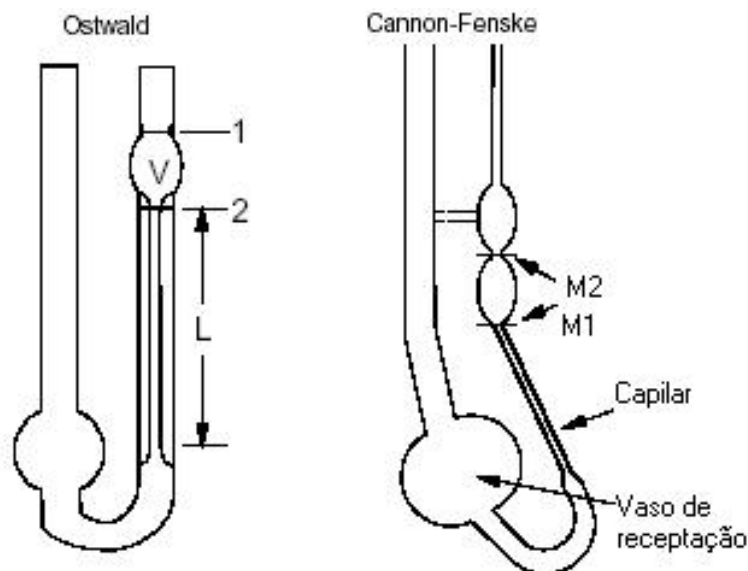
Para fluidos newtonianos a viscosidade é obtida através da relação entre a tensão de cisalhamento e a correspondente taxa de cisalhamento, no entanto, são necessários vários dados de tensão de cisalhamento e as correspondentes taxas de cisalhamento, para então se avaliar o comportamento de um fluido e adotar um modelo de comportamento reológico (VIDAL, 2000).

Para isso são utilizados equipamentos conhecidos com viscosímetros e reômetros, os quais podem apresentar diferentes configurações, sendo que os mais comuns são os sistemas capilares e os sistemas rotacionais.

2.4.3.1 Viscosímetros (Sistema capilar)

Os viscosímetros de tubo são muito úteis na coleta de dados de viscosidade. Esses instrumentos podem ser colocados em duas categorias básicas: capilares de vidro (Figura 2.9), freqüentemente chamados de viscosímetros de tubo em forma de U, devido a sua semelhança com a letra U, e capilares de alta pressão (Figura 2.10). Ambos estabelecem uma diferença de pressão para criar o fluxo (STEFFE, 1996).

FIGURA 2.9. Viscosímetros capilares de vidro de Ostwald e Cannon-Fenske (Tubo – U)



Fonte: STEFFE, 1996.

Onde:

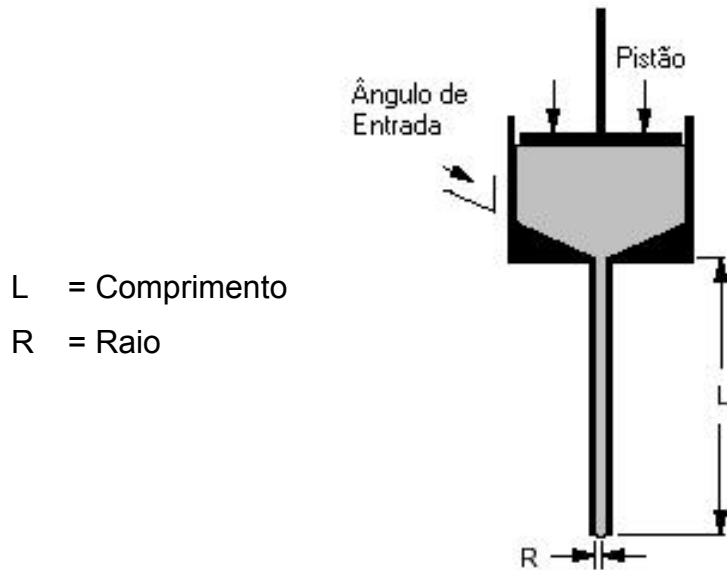
V = Volume

L = Comprimento

M1 = Ponto de medida 1

M2 = Ponto de medida 2

FIGURA 2.10. Viscosímetro capilar de alta pressão



Fonte: STEFFE, 1996.

Em ambos os viscosímetros, o fluido escoar em um tubo de seção circular, devido à diferença entre as pressões de entrada e saída do mesmo, as quais podem ser geradas pela gravidade ou através de um pistão. A partir dos dados geométricos e experimentais, calcula-se a viscosidade do fluido.

Para fluidos que mostram um comportamento de fluxo newtoniano, a viscosidade é determinada pela equação de Hagen-Poiseuille (equação 2.10):

$$\mu = \frac{\left(\frac{D\Delta p}{4L} \right)}{\frac{32Q}{\pi D^3}} = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (2.10)$$

onde:

- D = diâmetro interno do tubo
- L = comprimento do tubo
- Q = Vazão
- Δp = queda de pressão ao longo de L
- μ = viscosidade
- γ = Taxa de cisalhamento
- σ = Tensão de cisalhamento

2.4.3.2. Reômetros (Sistema rotacional)

A medida dos parâmetros reológicos baseia-se na determinação da relação entre o torque necessário e a velocidade de rotação de um corpo que se encontra imerso ou em contato com o fluido. No caso do reômetro Searle, ilustrado na Figura 2.11, determina-se o torque necessário para manter constante a velocidade de rotação e no reômetro Couette, ilustrado na Figura 2.12, aplica-se um torque e mede-se a velocidade correspondente.

FIGURA 2.11. Esquema de funcionamento do reômetro rotacional tipo Searle (cilindro concêntrico, cone-placa e placa-placa).

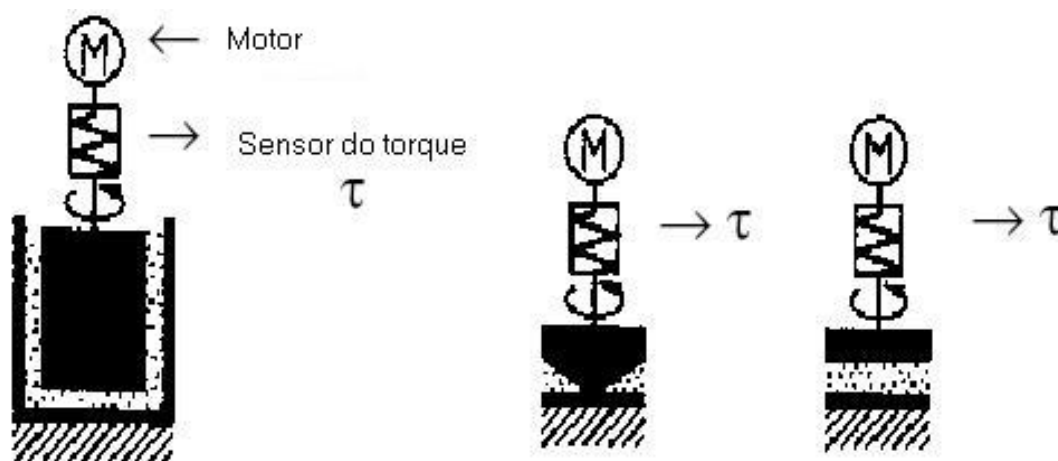
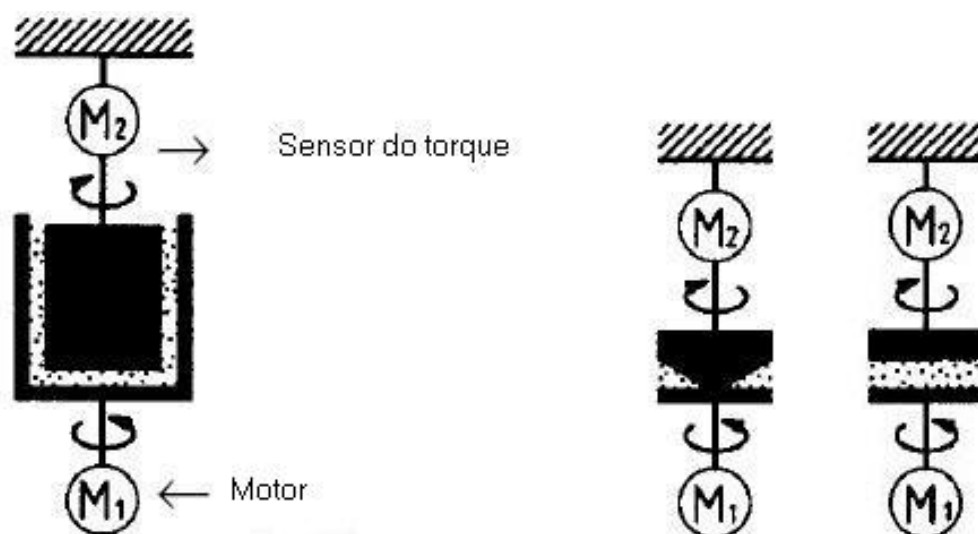


FIGURA 2.12. Esquema de funcionamento do reômetro rotacional tipo Couette (Cilindro concêntrico, cone-placa e placa-placa).



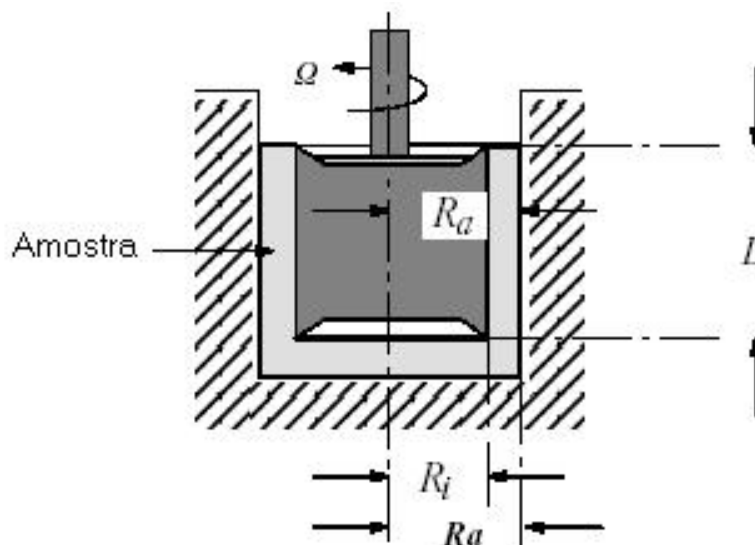
Fonte: SCHRAMM, 2000.

O tipo de reômetro rotacional mais comum é do tipo Searle. Este pode apresentar várias configurações dependendo da geometria dos corpos rotacionais. Dessa forma, os reômetros rotacionais podem ser de cilindros concêntricos, cone e placa e placas planas paralelas.

2.4.3.2.1. Reômetro rotacional de cilindro concêntrico

O reômetro de cilindro concêntrico é um instrumento que opera em uma faixa de taxa de cisalhamento moderada, fazendo deste uma boa escolha para coleta de dados utilizados em muitos cálculos de engenharia (STEFFE, 1996). Estes reômetros mantêm uma velocidade de rotação constante a certa taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento é obtida através da medida do torque no cilindro. Estes equipamentos são projetados para causar um cisalhamento no fluido localizado entre dois cilindros concêntricos, sendo que um gira e outro permanece estacionário permitindo-se obter curvas reológicas (VIDAL, 2000). A Figura 2.13 apresenta um esquema do reômetro de cilindro concêntrico:

FIGURA 2.13. Diagrama esquemático do reômetro de cilindro concêntrico (tipo Searle)



Fonte: SCHRAMM, 2000.

onde:

Ω = Velocidade do rotor

R_a = Raio do rotor

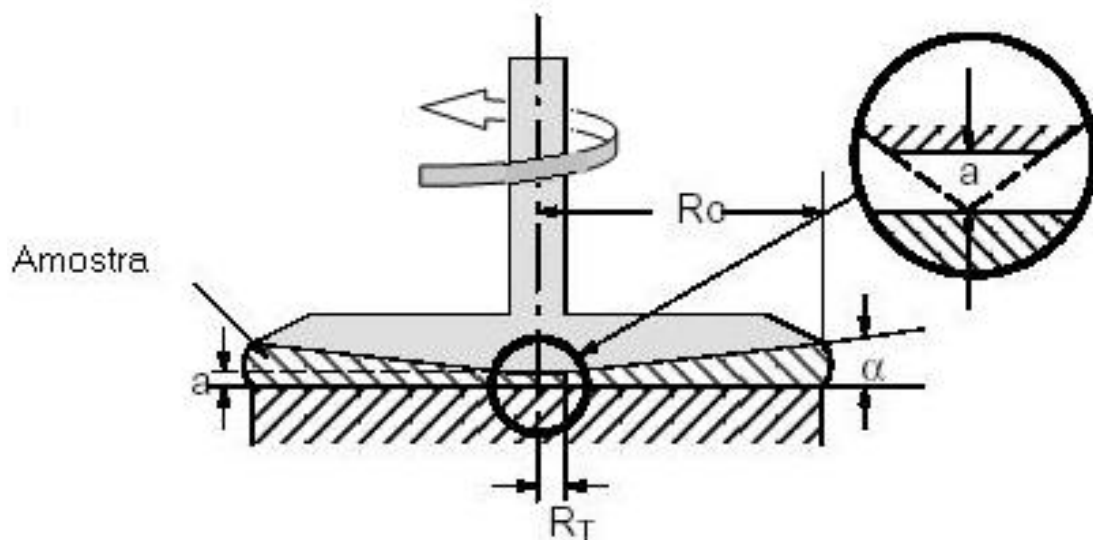
R_i = Raio do cilindro de medida (Bob)

L = Altura do rotor

2.4.3.2.2. Reômetro rotacional de cone e placa

Estes equipamentos são constituídos de uma placa plana horizontal (regime estacionário) e um cone invertido (com a ponta cortada), cujo vértice encontra-se muito próximo da placa (Figura 2.14). No entanto, no cálculo dos parâmetros reológicos, considera-se o cone com a ponta inteira. De acordo com SCHARAMM (2000), os ângulos dos cones em um sistema cone-placa comercial são normalmente muito pequenos ($\alpha=0.0174$ rad, (1°), sendo este tipo de sistema recomendado para materiais sem partículas e com alta viscosidade.

FIGURA 2.14. Sistema cone-placa com o cone cortado



onde:

a = Altura da ponta removida

α = Ângulo do cone

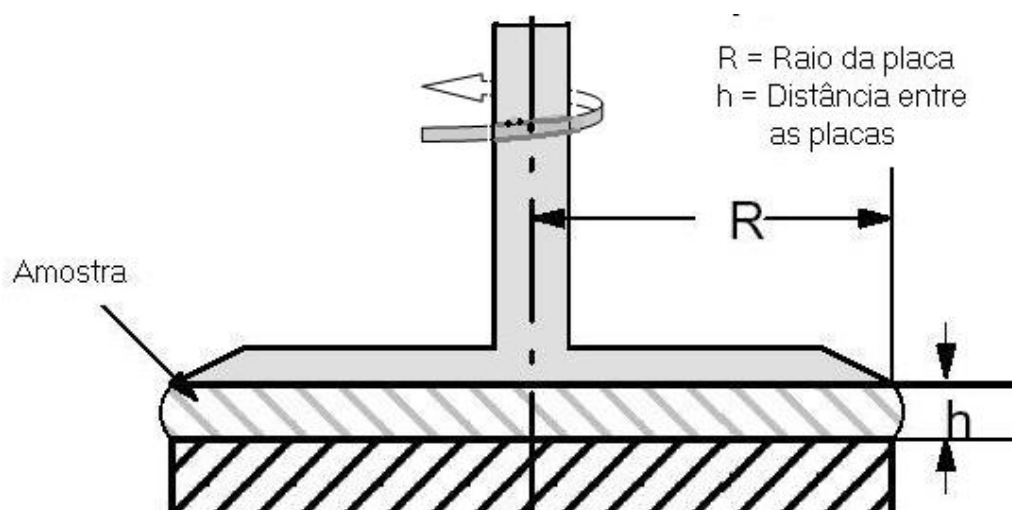
R_C = Raio externo do cone

R_T = Raio do corte

2.4.3.2.3. Reômetro rotacional de placa paralela

Este tipo de reômetro é constituído de duas placas paralelas em forma de disco (VIDAL, 2000), o qual pode ser visualizado na Figura 2.15.

FIGURA 2.15. Sistema de placas paralelas



O sistema placa-placa é determinado pelo raio R da placa e a distância h entre as placas, sendo que esta distância pode variar (diferentes taxas de cisalhamento), não podendo ser menor que 0,3 mm e maior que 3 mm (SCHARAMM, 2000). O sistema placa-placa é indicado para materiais não-homogêneos, com partículas grandes. A altura entre as placas deve ser 3 vezes maior que o tamanho da maior partícula do material a ser medido reologicamente (SCHARAMM, 2000).

2.4.4. Efeito da temperatura

A temperatura é um dos fatores que mais afeta a viscosidade das polpas de frutas, visto que a maioria destas apresentam-se na forma de sólidos dispersos em meios líquidos. Um aumento da temperatura neste caso faz com que a viscosidade da fase líquida diminua, aumentando o movimento das partículas em suspensão, causando um decréscimo na viscosidade.

De acordo com KROKIDA et al. (2001), a temperatura tem um maior efeito no índice de consistência (K) em fluidos alimentícios não-newtonianos, sendo que o índice de comportamento (n) é afetado moderadamente pela temperatura (um pequeno aumento a altas temperaturas).

2.4.5. Reometria usando cilindros concêntricos – obtenção de τ e γ

A teoria em que se baseia a reometria em cilindros concêntricos é explicada por STEFFE (1996).

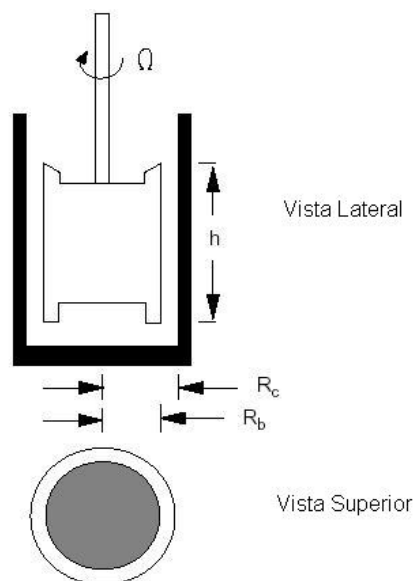
Quando o rotor (spindle) gira a uma velocidade constante e o cilindro é estacionário (Figura 2.16), o instrumento mede o torque (M) requerido para manter a velocidade angular (ω) do rotor constante. O torque oposto vem da tensão de cisalhamento exercida sobre o rotor pelo fluido. O balanço de força é dado por:

$$M = 2\pi hr^2\sigma \quad (2.11)$$

onde:

M = Torque
r = Raio interno do cilindro
h = Altura interna do cilindro
 σ = Tensão de cisalhamento no cilindro

FIGURA 2.16. Típico sistema de cilindro concêntrico (baseado na DIN 53018).



onde:

Ω = Velocidade do rotor
 R_c = Raio do cilindro
 R_b = Raio do rotor
h = Altura

Resolvendo a equação 2.11 para a tensão de cisalhamento, observa-se que a tensão de cisalhamento (σ) diminui ao mover-se do rotor para o cilindro:

$$\sigma = f(r) = \frac{M}{2\pi hr^2} \quad (2.12)$$

Utilizando a equação 2.12, a tensão de cisalhamento para o rotor ($r=R_b$), pode ser definida como:

$$\sigma_b = \frac{M}{2\pi h R_b^2} \quad (2.13)$$

Para determinar a taxa de cisalhamento, considera-se a velocidade linear de r em termos da velocidade angular (ω) de r :

$$u = r\omega \quad (2.14)$$

A derivada da velocidade em relação ao raio é:

$$\frac{du}{dr} = \frac{rd\omega}{dr} + \omega \quad (2.15)$$

Uma vez que a velocidade angular (ω) está relacionada com a rotação de todo conjunto, e esta não está relacionada com o cisalhamento interno, a equação 2.15 pode ser descrita como:

$$\frac{du}{dr} = \frac{rd\omega}{dr} \quad (2.16)$$

Usando a definição da taxa de cisalhamento, γ pode ser definido em termos da velocidade angular (ω):

$$\gamma = -\frac{du}{dr} = -\frac{rd\omega}{dr} \quad (2.17)$$

Para relacionar a velocidade angular à tensão de cisalhamento, deve-se notar que o torque é constante com o fluxo em regime estacionário, sendo assim, uma expressão para r pode ser determinada a partir da equação 2.12:

$$r = \left(\frac{M}{2\pi h \sigma} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{M}{2\pi h} \right)^{\frac{1}{2}} (\sigma)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

Diferenciando a equação 2.18 em relação à tensão de cisalhamento, tem-se que:

$$\frac{dr}{d\sigma} = \left(\frac{M}{2\pi h} \right)^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{1}{2} \right) (\sigma)^{-\frac{3}{2}} \quad (2.19)$$

Substituindo o valor do torque definido na equação 2.11, na equação 2.18, obtêm-se:

$$\frac{dr}{d\sigma} = \left(\frac{2\pi h r^2 \sigma}{2\pi h} \right)^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{1}{2} \right) (\sigma)^{-\frac{3}{2}} = \frac{-r}{2\sigma} \quad (2.20)$$

Simplificando:

$$\frac{dr}{r} = -\frac{d\sigma}{2\sigma} \quad (2.21)$$

Sendo a taxa de cisalhamento função da tensão de cisalhamento, tem-se:

$$\gamma = r \frac{d\omega}{dr} = f(\sigma) \quad (2.22)$$

Resolvendo a equação 2.22 pela diferenciação da velocidade angular:

$$d\omega = -\frac{dr}{r} f(\sigma) \quad (2.23)$$

Sendo esta expressa em termos da derivada da tensão de cisalhamento ($d\sigma$) pela substituição da equação 2.21 na equação 2.23:

$$d\omega = \frac{1}{2} f(\sigma) \frac{d\sigma}{\sigma} \quad (2.24)$$

2.4.5.1. Derivação da equação básica

Integrando a equação 2.24, resulta numa expressão geral para velocidade angular do rotor (Ω), como uma função da tensão de cisalhamento na abertura:

$$\int_{\omega=\Omega}^{\omega=0} d\omega = \frac{1}{2} \int_{\sigma_b}^{\sigma_c} f(\sigma) \frac{d\sigma}{\sigma} \quad (2.25)$$

Pode-se observar que os limites de integração são uma expressão da condição limite de não deslizamento adotada na derivação: a velocidade angular é zero no cilindro (superfície estacionária) e igual a Ω no rotor (superfície em movimento). O lado esquerdo da equação 2.25 é facilmente integrado, resultando na equação 2.26, que relaciona a velocidade angular e a tensão de cisalhamento:

$$\Omega = -\frac{1}{2} \int_{\sigma_b}^{\sigma_c} f(\sigma) \frac{d\sigma}{\sigma} \quad (2.26)$$

A solução da equação 2.26 depende da função da tensão de cisalhamento, a qual é regida pelo comportamento do fluido em questão. Pode ser resolvida diretamente se a relação funcional entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento for conhecida. A equação 2.25 reflete uma solução geral para o reômetro de cilindro concêntrico, porque os limites da integral podem ser facilmente mudados para o caso onde o rotor é estacionário e o cilindro rotaciona (o torque é igual em magnitude, mas oposto no sinal se medido no cilindro), ou mesmo em uma situação em que ambos o rotor e o cilindro rotacionam. É importante reconhecer o fato que a equação 2.26 é análoga à solução geral desenvolvida para viscosímetros de tubo. Ambas fornecem um ponto de início global, como será visto a seguir no desenvolvimento de relações matemáticas para tipos específicos de fluidos.

2.4.5.2. Aplicação em fluidos newtonianos

A relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento para um fluido newtoniano é, por definição:

$$\gamma = f(\sigma) = \frac{\sigma}{\mu} \quad (2.1)$$

Substituindo a equação 2.1 na expressão geral para a Ω , (equação 2.26), resulta em:

$$\Omega = -\frac{1}{2} \int_{\sigma_b}^{\sigma_c} f(\sigma) \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{1}{2} \int_{\sigma_b}^{\sigma_c} \left(\frac{\sigma}{\mu} \right) \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{1}{2\mu} \int_{\sigma_b}^{\sigma_c} d\sigma \quad (2.27)$$

então,

$$\Omega = \frac{1}{2\mu} (\sigma_b - \sigma_c) \quad (2.28)$$

Usando a equação 2.12 (página 29) para a tensão de cisalhamento, pode-se escrever a equação 2.28 em termos da geometria do sistema e a resposta do torque do instrumento:

$$\Omega = \frac{1}{2\mu} \left[\frac{M}{2\pi h R_b^2} - \frac{M}{2\pi h R_c^2} \right] \quad (2.29)$$

O rearranjo da equação 2.29 fornece uma expressão simplificada, a qual é chamada de equação de Margules, que descreve o comportamento de um fluido newtoniano em um sistema de cilindro concêntrico.

Esta equação indica claramente que os dados experimentais para um fluido newtoniano mostrarão que o torque pode ser diretamente proporcional a velocidade do rotor.

2.4.5.3. Aplicação em fluidos que seguem a lei da potência

No caso de um fluido que apresenta um comportamento descrito pela lei da potência, a relação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento é:

$$\gamma = f(\sigma) = \left(\frac{\sigma}{K} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (2.30)$$

A qual pode ser substituída na equação 2.26, resultando em:

$$\Omega = -\frac{1}{2} \int_{\sigma_b}^{\sigma_c} f(\sigma) \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{1}{2} \int_{\sigma_b}^{\sigma_c} \left(\frac{\sigma}{K} \right)^{\frac{1}{n}} \frac{d\sigma}{\sigma} \quad (2.31)$$

Integrando:

$$\Omega = \frac{n}{2K^{\frac{1}{n}}} \left[(\sigma_b)^{\frac{1}{n}} - (\sigma_c)^{\frac{1}{n}} \right] \quad (2.32)$$

Usando equação 2.12 (página 29), obtêm-se uma expressão alternativa para fluidos que seguem a lei da potência:

$$\Omega = \frac{n}{2K^{\frac{1}{n}}} \left[\left(\frac{M}{2\pi h R_b^2} \right)^{\frac{1}{n}} - \left(\frac{M}{2\pi h R_c^2} \right)^{\frac{1}{n}} \right] = \frac{n}{2K^{\frac{1}{n}}} \left(\frac{M}{2\pi h R_b^2} \right)^{\frac{1}{n}} \left[1 - \left(\frac{R_b}{R_c} \right)^{\frac{2}{n}} \right] \quad (2.33)$$

A equação 2.33 revela que o torque não é diretamente proporcional a velocidade do rotor, devido este ser fortemente influenciado pelo índice de comportamento do fluido.

2.4.6. Escolha do sistema reológico em função do material analisado

Atualmente há uma variedade de sistemas utilizados para obtenção dos parâmetros reológicos, sendo os mais comuns os cilindros coaxiais, cone-placa e placa-placa. No entanto, é muito comum não saber qual sistema é o ideal para o material a ser analisado. A seguir é apresentado a aplicação de cada sistema de medida:

- Cilindros coaxiais: é utilizado para materiais com baixa viscosidade com partículas;
- Placa-cone: aplicado em materiais com alta viscosidade sem partículas. Este sistema é ideal para a aplicação de altas taxas de cisalhamento;
- Placa-placa: utilizado em materiais não-homogêneos, contendo fibras e partículas. Geralmente este sistema é usado em medidas dinâmicas (oscilação).

No entanto, além da escolha do sistema de medida apropriado é de fundamental importância a escolha da faixa correta da taxa de cisalhamento para a realização dos ensaios experimentais. No apêndice, na Tabela A.5 pode-se observar as taxas de cisalhamento típicas para diversos tipos de materiais e o seu processamento.

Neste projeto foi utilizado dois reômetros Brookfield de cilindros coaxiais. O modelo DV-III+ para a polpa de araçá integral e o modelo LVDV-III para a polpa de amora-preta integral. O modelo DV-III+, embora seja de cilindros concêntricos, com a utilização do rotor apropriado, consegue abranger uma grande faixa de viscosidade e fornecer dados de tensão cisalhamento e taxa de cisalhamento confiáveis. O modelo LVDV-III é geralmente utilizado para materiais com baixa viscosidade, o que é o caso da polpa de amora-preta integral.

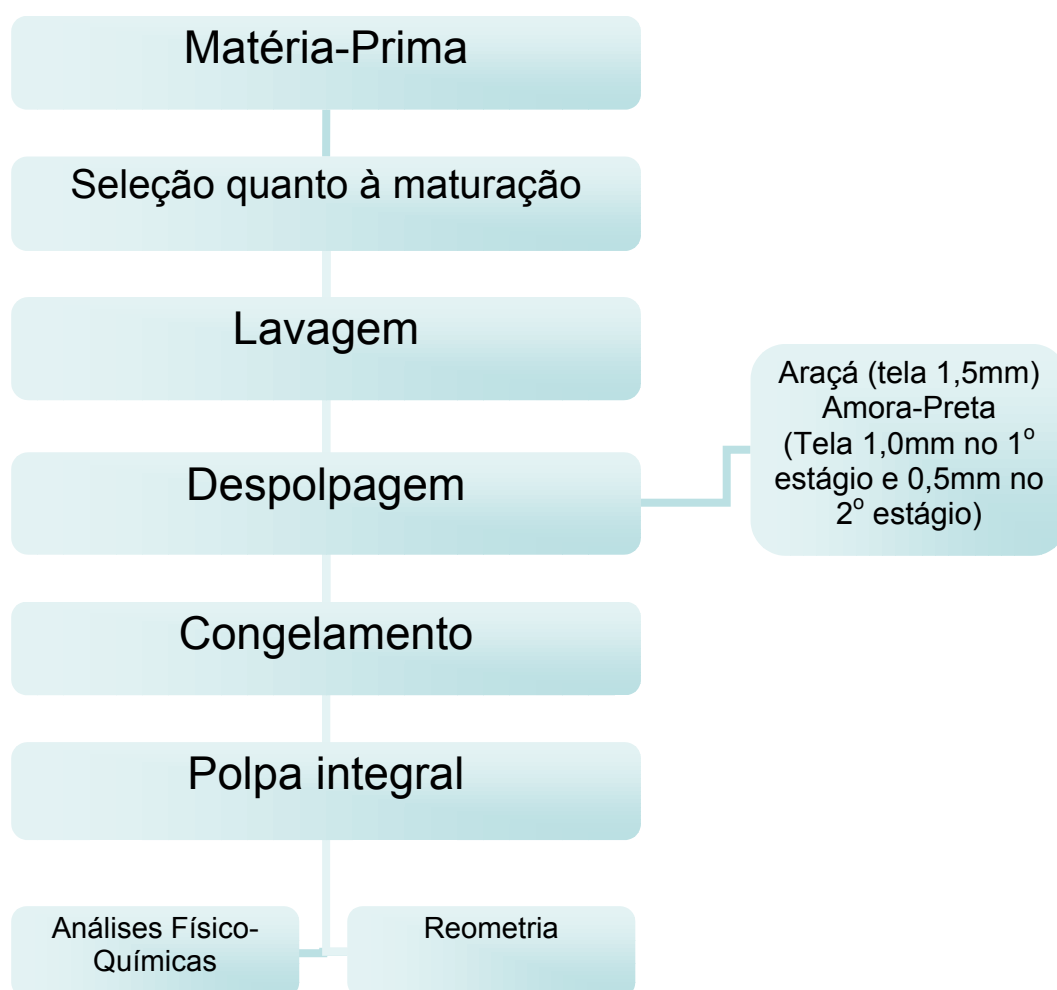
3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATÉRIA-PRIMA E OBTENÇÃO DA POLPA

O araçá (*Psidium cattleianum sabine*) e a amora-preta (*Rubus spp*) utilizados neste trabalho foram selecionados de um único lote proveniente das cidades de Guarapuava, Paraná e Vacaria, Rio Grande do Sul, respectivamente. As frutas foram selecionadas dentre as de melhor aspecto, levando-se em conta a aparência e o grau de maturação. O grau de maturação foi obtido pela razão °Brix/Acidez titulável (Araçá 5,84 e Amora-Preta 6,32). Essa análise foi realizada a fim de se padronizar a condição de maturação das frutas coletadas para este trabalho.

O diagrama de fluxo para obtenção das polpas integrais de Araçá e Amora-Preta neste trabalho é apresentado na Figura 3.1.

FIGURA 3.1. Diagrama de fluxo para obtenção das polpas de Araçá e Amora-Preta.



O araquá foi processado em despulpadeira (Marca Itametal, modelo Bonina, Bahia, Brasil) com tela de 1,5 mm de abertura. A amora-preta foi cedida gentilmente pela empresa MAIS POLPA, sendo a mesma processada com tela de 1,0 mm (1º fase) e 0,5 mm (2º fase) em despulpadeira (Marca Recifer, Rio Grande do Sul, Brasil). Essas aberturas foram escolhidas visando-se um máximo rendimento da extração da polpa, conforme prática industrial, o que produziu uma polpa bem homogênea.

As polpas foram envasadas em sacos de polietileno para diminuir o contato com o ar e levadas para uma câmara fria, visando um congelamento rápido do material para evitar a formação de grandes cristais de gelo na superfície e danificação das estruturas celulares, além de inibir ações enzimáticas. O produto embalado foi conservado em freezer vertical a -18°C . Para a realização das análises as polpas foram descongeladas a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$).

3.2. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS POLPAS

3.2.1. Análises Físico-Químicas

Nas polpas integrais de araquá e de amora-preta foram determinados: o pH, o teor de sólidos solúveis (°Brix), a umidade e a acidez titulável, de acordo com a metodologia da A.O.A.C (2000). A seguir é apresentado a descrição dos procedimentos:

3.2.1.1. pH

O pH das polpas foi determinado pelo processo potenciométrico. Para isso foi utilizado um pHmetro (Orion, modelo, 710 A, Orion Research, EUA). O aparelho foi calibrado usando tampão de pH 4,0 e 7,0 e em seguida foi feita a leitura direta do pH, com imersão do eletrodo no béquer contendo a amostra.

3.2.1.2. Teor de sólidos solúveis

A determinação do teor de sólidos solúveis foi realizada através de um refratômetro de bancada (WY1A, ABBE, EUA), acoplado a um banho Brookfield TC-500 (Brookfield Engineering Laboratories, Massachussets, EUA), com o objetivo de manter a temperatura constante a 20°C . As leituras foram feitas diretamente no equipamento e os resultados foram expressos em °Brix.

3.2.1.3. Acidez titulável

A amostra (10ml) foi diluída em 100ml de água destilada e a acidez titulável foi determinada pela titulação com solução de 0,1M de NaOH. Devido as polpas apresentarem uma forte coloração, as mesmas foram tituladas com auxílio de pHmetro, até alcançarem o pH 8,2.

3.2.1.4. Umidade

A umidade foi determinada por diferença de massa após o aquecimento em estufa a 105°C.

Todas as análises físico-químicas foram realizadas em triplicata.

3.2.1.5. Frações pécticas

Uma quantidade de 30g (mantida por 15 minutos em cada temperatura de estudo na faixa de 10-60°C) foi colocada em refluxo em etanol quente (95%) por 30 minutos. Em seguida, a mesma foi resfriada a temperatura ambiente (25°C), lavada com etanol 80% e filtrada em filtro tipo Whatman nº 01. O resíduo insolúvel em álcool (RIA) foi seco de um dia para o outro, pesado e armazenado em dessecador a temperatura ambiente. O RIA foi usado para a extração das quatro frações de substâncias pécticas, extraíndo duas vezes para cada fração (BARBIER e THIBAUT, 1982).

O resíduo insolúvel em álcool (RIA) preparado foi disperso em 50 ml de água destilada em agitação por 30 minutos, centrifugado a 3000 x g e o sobrenadante contendo as substâncias pécticas solúveis em água (PSA) foi reservado. O resíduo foi subsequenteamente extraído com 50 ml de oxalato de potássio a 1% (pH 4,5) a temperatura ambiente e centrifugado conforme acima citado. O sobrenadante continha as substâncias pécticas solúveis em oxalato de potássio (PSO), a qual foi reservada.

O resíduo foi disperso em 50 ml de HCL 0,05M e agitado por 30 minutos. A mistura foi aquecida por 30 minutos a 100°C, centrifugada e o sobrenadante contendo as substâncias pécticas solúveis em ácido (PSAC) foi removido. Finalmente, 50 ml de NaOH 0,05M frio foi adicionado ao resíduo e centrifugado por 30 minutos (4°C), sendo que o sobrenadante que continha as substâncias pécticas solúveis em álcali (PSH) foi coletado. O conteúdo de ácido galacturônico das quatro frações de pectina (diluição 1:50) foi espectrofotometricamente determinado (520nm) pelo método alcalino hidroxibifenil (BLUMENKRANTZ e ASBOE-HANSEN, 1973), usando ácido D-

galacturônico monohidratado (Voigt Global, Kansas City, EUA) como padrão. Em nosso trabalho, a pectina insolúvel em água (PIA), é a soma das frações PSO, PSAC e PSH.

A mesma metodologia foi seguida para o fracionamento das quatro frações para a polpa de Amora-Preta, diferenciando-se apenas pela utilização de 20 ml de reagentes, em vez de 50 ml (utilizados para a polpa de Araçá). Essa menor quantidade de reagente foi devido a menor quantidade do resíduo insolúvel em álcool extraído para a polpa de amora-preta.

3.2.2. Análise Física

3.2.2.1. Reometria: caracterização reológica em sistema não oscilatório

Foi estudado o comportamento reológico das polpas de araçá e amora-preta nas temperaturas de 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C e 60°C, na forma integral, com sólidos solúveis correspondente a 11,40 e 5,37 °Brix, respectivamente.

As medidas reológicas foram realizadas em um reômetro Brookfield modelo DV-III+ (polpa de araçá), utilizando rotor (spindle) SC4-27 e modelo LVDV-III (polpa de amora), utilizando rotor SC4-34, ambos com adaptador para pequena quantidade de amostra (Brookfield Engineering Laboratories, Massachussets, EUA). Utilizou-se reômetros diferentes na realização deste trabalho, devido as faixas de viscosidade de cada polpa. As Figuras 3.2 e 3.3 vêm mostrando os reômetros utilizados neste trabalho e a Figura 3.4 mostra os acessórios dos reômetros DV-III+ e LVDV-III.

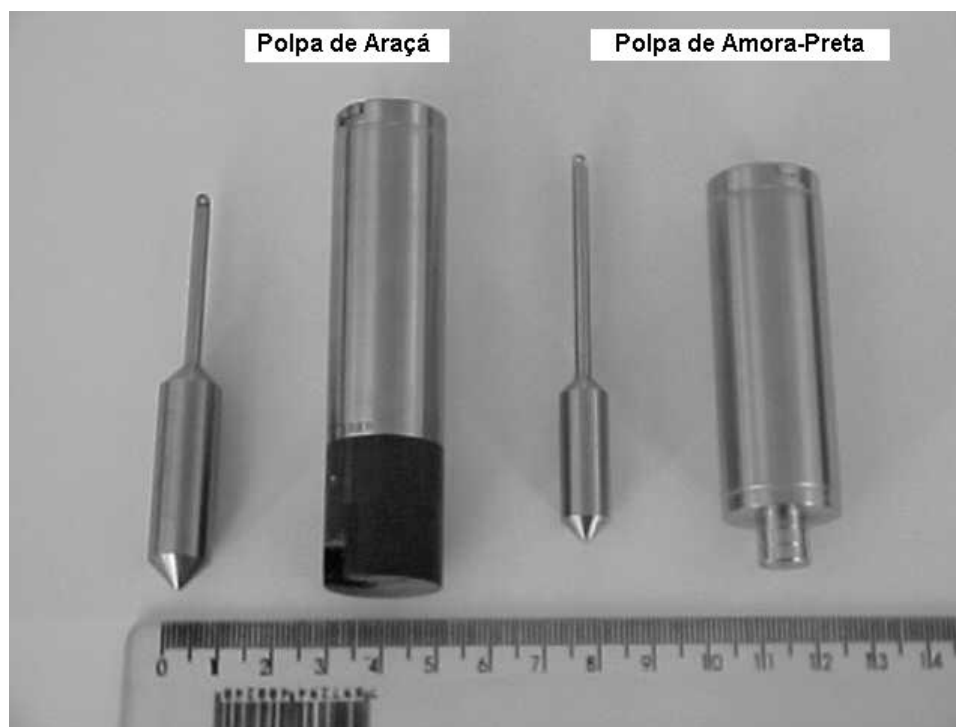
FIGURA 3.2. Reômetro DV-III+



FIGURA 3.3. Reômetro LVDV-III



FIGURA 3.4. Acessórios do reômetro DV-III+ e LVDV-III.



Um banho termostático Brookfield TC-500 (Brookfield Engineering Laboratories, Massachussets, EUA), e um banho termostático Haake B3 (Haake, Karlsruhe, Alemanha) foram utilizados para ajustar a temperatura das amostras da polpa de araçá e amora-preta, respectivamente, na faixa de temperatura de 10 a 60°C. As medidas reológicas foram realizadas nesta faixa de temperatura, considerando que 10°C é a temperatura usual da polpa descongelada e 60°C é a temperatura industrial de pasteurização da polpa.

Os dados de viscosidade aparente (η_{ap}), tensão de cisalhamento (σ) e taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), foram obtidos utilizando o software Rheocalc (versão V2.3, Brookfield Engineering Laboratories, EUA).

Para a realização das análises reológicas, foi utilizado para cada medida 11 ml de amostra (de acordo com orientação do fabricante) sendo esta mantida por 15 minutos antes da análise para estabilização da temperatura. A amostra não foi reutilizada após o aquecimento, devido as mudanças nas propriedades reológicas (CHAKRABANDHU & SINGH, 2005). Para cada corrida experimental a curva ascendente teve uma duração de 4 minutos (correspondente a 9,6 segundos x 25 pontos), com a taxa de cisalhamento variando de 2,8 a 70 s⁻¹ e 4 minutos para a curva descendente com a taxa de cisalhamento variando de 70 a 2,80 s⁻¹. Para ambas as curvas (ascendente e descendente), obteve-se 25 pontos de tensão de cisalhamento versus taxa de

cisalhamento, resultando em 50 pontos, dos quais foi calculado o valor médio da tensão de cisalhamento para cada taxa de cisalhamento. Três corridas experimentais foram feitas para cada tipo de polpa, e a tensão de cisalhamento resultante foi a média de três valores experimentais.

3.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados obtidos foram avaliados estatisticamente pela análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey, usando o programa MSTAT-C (versão 2.10, Michigan, USA), (KOEHLER, 1999). Após a análise pelos testes citados acima, os resultados experimentais foram ajustados aos modelos reológicos de Casson, Ostwald-De-Waele (Lei da Potência), Mizrahi-Berk e Herschel-Bulkley, através do software ORIGIN 7.0 (OriginLab Corporation, Massachussets, USA) e a análise desse ajuste foi feita através dos parâmetros estatísticos. Os seguintes parâmetros foram analisados para cada ajuste:

R^2 - Coeficiente de determinação - Mede a proporção da variação total da média explicada pela regressão, definido como a soma quadrática total:

$$R^2 = \frac{SQR}{SQT} = \pm \frac{\sum (y_{pred} - \bar{y})^2}{\sum (y_{obs} - \bar{y})^2}$$

onde:

\bar{y} = média amostral.

SQR = Soma quadrática devido à regressão;

SQT = soma quadrática total;

χ^2 - qui- quadrado - Expressa a diferença entre os valores previstos (esperados) pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente (observados):

$$\chi^2 = \sum (y_{obs} - y_{pre})^2$$

onde:

χ^2 = Teste do qui- quadrado;

Y_{obs} = Valor experimental;

Y_{pred} = Valor previsto pelo modelo.

Quanto maior for o valor de χ^2 maior será a discrepância entre as frequências observadas e esperadas. Portanto, o modelo que melhor se ajusta é aquele com altos valores de R^2 e baixos valores de χ^2 .

SSR - Soma dos quadrados dos resíduos - Identifica o erro no ajuste da curva.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS POLPAS

4.1.1. Polpa de Araçá

Os resultados de pH, sólidos solúveis (°Brix), acidez titulável e umidade, determinados para a polpa de araçá integral utilizada neste trabalho estão apresentados na Tabela 4.1.

TABELA 4.1. Composição físico-química da polpa de araçá integral.

Parâmetros	Valores experimentais
pH	3,53
Sólidos solúveis (°Brix)	11,40
Acidez titulável (g/100ml)*	1,88
Umidade (%)	87,18

* Expresso em ácido cítrico.

Não foram encontrados dados físico-químicos na literatura para a polpa de araçá (*Psidium cattleianum sabine*) para efeito de comparação, sendo os dados comparados aos do araçá-boi, o qual possui alguns estudos. Os valores de pH e sólidos solúveis determinados para o araçá (*Psidium cattleianum*) são bem superiores aos encontrado por BARRETO et al. (2003) no estudo das características físico-químicas do araçá-boi. O valor da acidez titulável mostrou-se ser um pouco maior ao que foi determinado neste trabalho, sendo que para a umidade não houve diferença.

4.1.2. Polpa de Amora-Preta

Os resultados de pH, sólidos solúveis (° Brix), acidez titulável e umidade determinados para a polpa de amora-preta integral estão apresentados na Tabela 4.2.

TABELA 4.2. Composição físico-química da polpa de amora-preta integral.

Parâmetros	Valores Experimentais
pH	3,20
Sólidos solúveis (°Brix)	5,37
Acidez titulável (g/100ml) [#]	0,85
Umidade (%)	89,00

[#] Expresso em ácido cítrico.

Os valores de sólidos solúveis (°Brix) e acidez titulável foram menores daqueles encontrados por GRANADA et al. (2001), os quais podem ser explicados pelas condições fisiológicas da planta (estação e local de cultivo). Os valores de umidade e pH estão na faixa de valores encontrados por POLING, 1996.

4.2. COMPORTAMENTO REOLÓGICO

4.2.1. Polpa de Araçá

Os gráficos (curvas de fluxo) da tensão de cisalhamento versus a taxa de cisalhamento obtidos para a polpa de araçá integral, nas temperaturas de 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C e 60°C, encontram-se nas Figuras 4.1 a 4.6. Os resultados apresentados são a média das triplicatas. Os resultados dos experimentos individuais estão no Apêndice (Tabela A.1).

FIGURA 4.1. Reograma da polpa de araçá integral a 10°C, utilizando o reômetro DV-III+ e o rotor SC4-27.

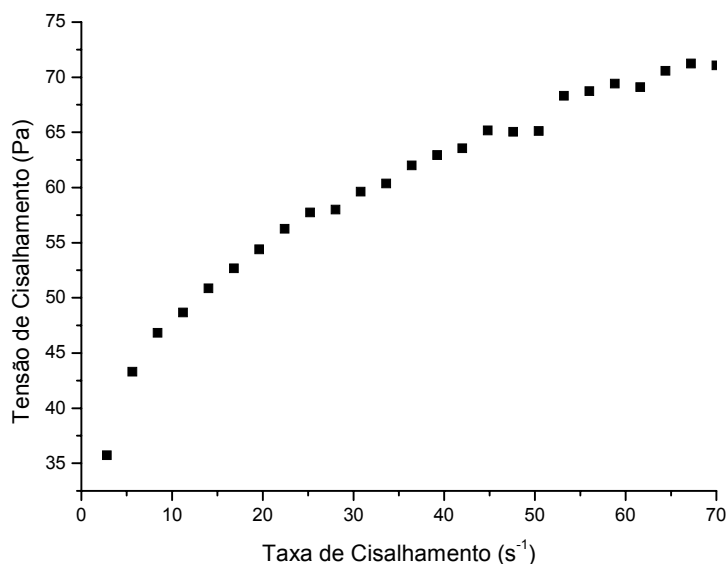


FIGURA 4.2. Reograma da polpa de arará integral a 20°C, utilizando o reômetro DV-III+ e o rotor SC4-27.

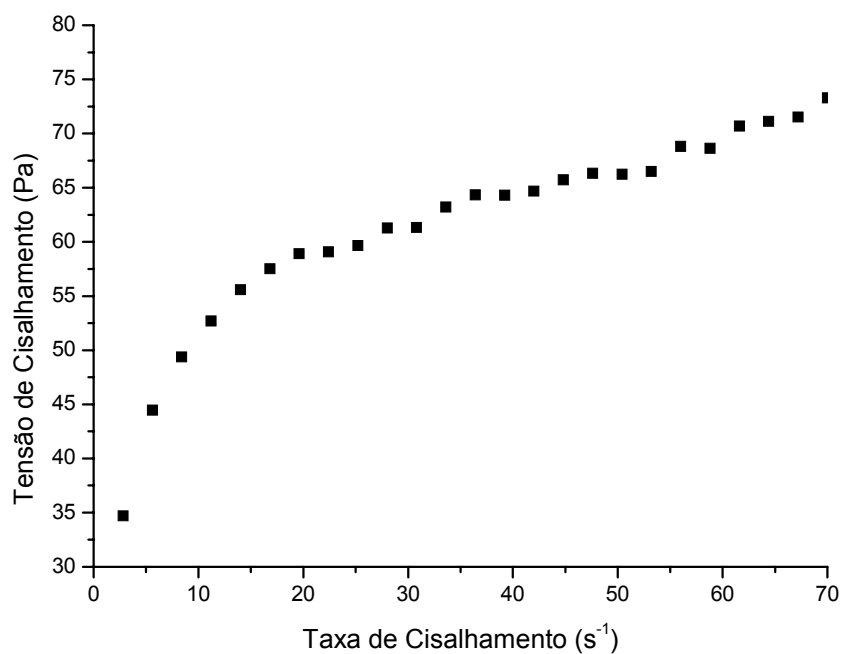


FIGURA 4.3. Reograma da polpa de arará integral a 30°C, utilizando o reômetro DV-III+ e o rotor SC4-27.

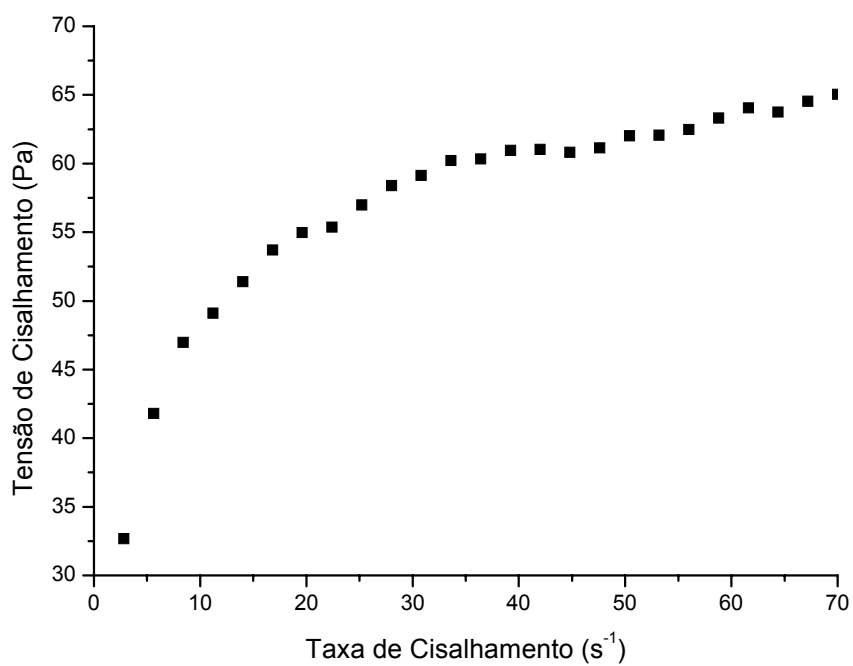


FIGURA 4.4. Reograma da polpa de araçá integral a 40°C, utilizando o reômetro DV-III+ e o rotor SC4-27.

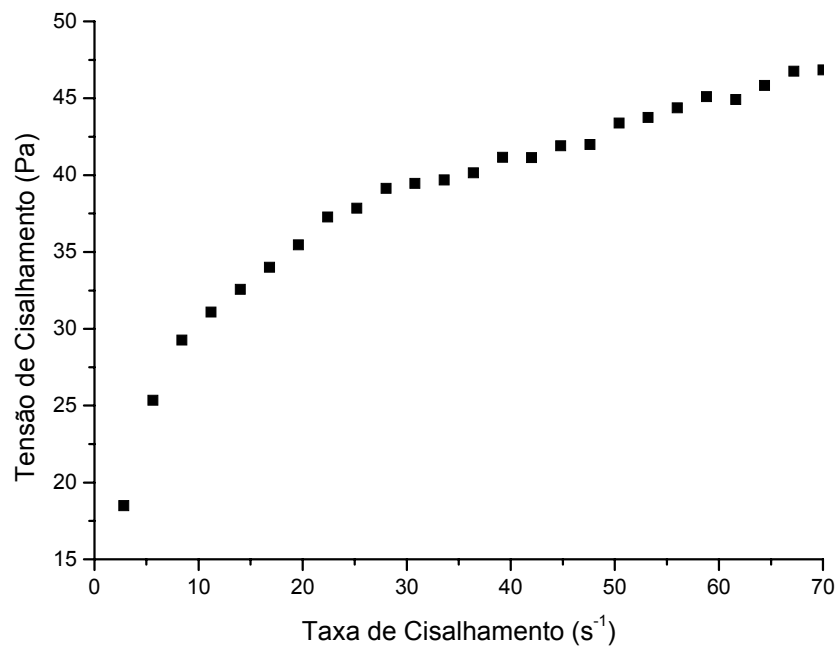


FIGURA 4.5. Reograma da polpa de araçá integral a 50°C, utilizando o reômetro DV-III+ e o rotor SC4-27.

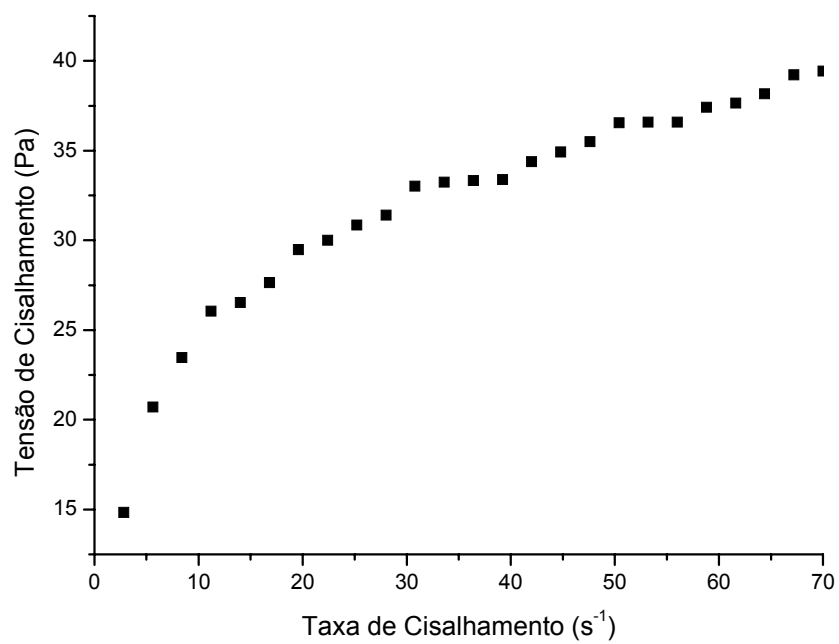
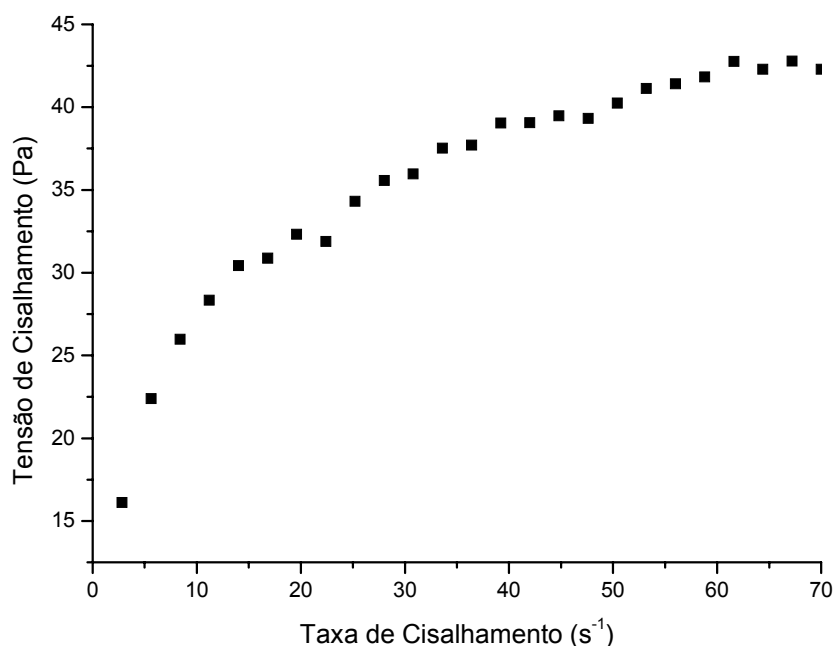


FIGURA 4.6. Reograma da polpa de araçá integral a 60°C, utilizando o reômetro DV-III+ e o rotor SC4-27.



Nas Figuras 4.1 a 4.6 observa-se que, para uma certa taxa de cisalhamento, diferentes valores de tensão de cisalhamento são obtidos. De acordo com IBARZ & BARBOSA-CÁNOVAS (1999), esta característica, ou seja, a não proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento é típica de um comportamento não-newtoniano.

Dentre os modelos de Mizrahi-Berk, Casson, Lei da Potência e Herschel-Bulkley utilizados para descrever o comportamento reológico da polpa de araçá integral, o modelo da Lei da Potência foi o que proporcionou os melhores parâmetros estatísticos para o ajuste dos dados experimentais, apresentando os maiores valores de R^2 e os valores menores de χ^2 .

O modelo da Lei da Potência ajustou apropriadamente os reogramas da polpa de araçá integral com alto coeficiente de determinação (R^2). Em todos os casos, o valores de R^2 foram maiores que 0,95 e os valores do chi-quadrado (χ^2) foram menores que 2,84. De acordo com a Tabela 4.3, a polpa de Araçá exibiu um comportamento pseudoplástico, devido os valores do índice de comportamento do fluido (n) serem menores que 1 ($n < 1$) para todas as temperaturas.

TABELA 4.3. Parâmetros reológicos* do modelo da Lei da Potência para a polpa de araçá integral.

Temperatura (°C)	Índice de Consistência K (Pa.s ⁿ)	Índice de Comportamento do Fluido (n) (Adimensional)	χ^2	SSR	R ²
10	29,41±1,51 ^a	0,21± 0,02 ^b	0,45	10,43	0,99
20	32,66±1,25 ^a	0,18± 0,01 ^c	2,34	53,81	0,97
30	32,15±0,83 ^a	0,17± 0,01 ^c	2,84	65,40	0,95
40	17,16±0,83 ^b	0,24± 0,01 ^a	0,92	21,19	0,98
50	13,52±0,50 ^{bc}	0,25± 0,01 ^a	0,56	13,03	0,98
60	14,84±0,25 ^c	0,25± 0,01 ^a	0,98	22,70	0,98

Dados superescritos com as mesmas letras não são estatisticamente diferentes ($p \geq 0,05$) em cada coluna.

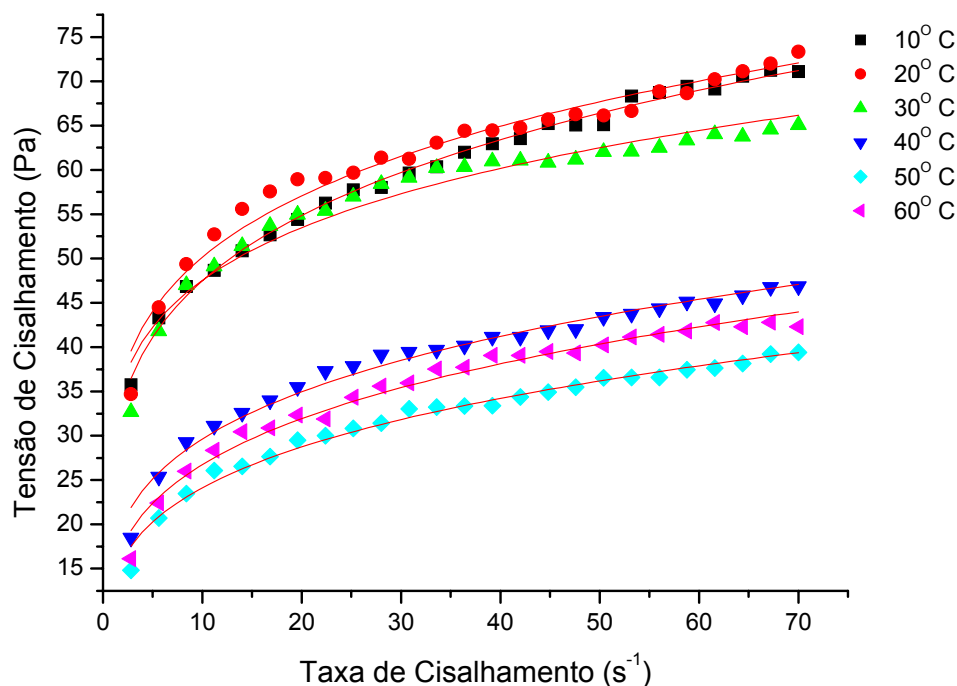
SSR – Soma dos quadrados dos resíduos. * Reômetro DV-III+, utilizando rotor SC4-27.

O mesmo comportamento (pseudoplasticidade de polpa de frutas), foi encontrado em estudos anteriores realizados com a polpa integral de manga (VIDAL, 2000; SUGAI, 2002), polpa de goiaba (FERREIRA et al., 2002) e polpa de abacaxi (PELEGRINE et al., 2000). No entanto, neste estudo, não foi encontrada uma tendência definida para os parâmetros reológicos índice de consistência (K) e índice de comportamento do fluido (n) com o aumento da temperatura.

Na Figura 4.7 é mostrado o comportamento reológico (curvas de fluxo) da polpa de araçá integral. Os pontos marcados representam o valor médio dos dados experimentais dos reogramas, enquanto que as linhas contínuas são o resultado dos ajustes ao modelo da lei da potência.

Dois grupos de curvas podem ser observados, sendo que o primeiro grupo está situado entre as temperaturas de 10°C à 30°C e o segundo grupo está situado entre as temperaturas de 40°C a 60°C, com uma considerável queda no valor da tensão de cisalhamento a partir de 40°C.

FIGURA 4.7. Modelo da Lei da Potência ajustado ao reograma da polpa de araçá integral, obtido no reômetro DV-III+ e rotor SC4-27.



De acordo com a análise de variância (ANOVA), os valores dos parâmetros reológicos índice de consistência (K) e índice de comportamento do fluido (n) foram considerados estatisticamente diferentes ($p < 0,05$) para os dois grupos de curvas de fluxo. Os grupos de curvas obtidos indicam que a temperatura tem um efeito maior na mudança da estrutura molecular da polpa de araçá a partir de 40°C. Pode-se observar ainda na Figura 4.7 que na temperatura de 60°C a tensão de cisalhamento foi maior que na temperatura de 50°C. Uma possível explicação para este comportamento seria a gelatinização da pectina da polpa a partir da temperatura de 60°C, o que gera uma maior resistência ao escoamento.

Algumas anormalidades nos dados de tensão de cisalhamento foram observadas com o progressivo aumento da temperatura, ou seja, dispersão dos pontos na curva de fluxo. Típicos exemplos associados com o aquecimento são o amolecimento do chocolate e queijo devido ao derretimento da gordura, geleificação para formar géis pécnicos, espessamento das soluções de amido pela gelatinização, e o endurecimento da carne e de derivados de ovos causados pela desnaturação das proteínas (STEFFE, 1996).

4.2.2. Polpa de Amora-Preta

Os gráficos (curvas de fluxo) da tensão de cisalhamento versus a taxa de cisalhamento obtidos para a polpa de amora-preta integral, nas temperaturas de 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C e 60°C, encontram-se nas Figuras 4.8 a 4.13. Os resultados apresentados são a média das triplicatas. Os resultados dos experimentos individuais estão no Apêndice (Tabela A.2).

FIGURA 4.8. Reograma da polpa de amora-preta integral a 10°C, utilizando o reômetro LVDV-III e rotor SC4-34.

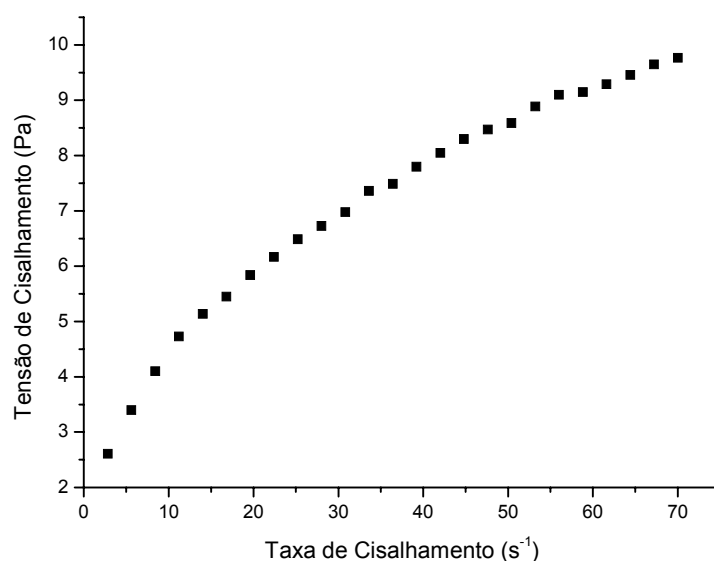


FIGURA 4.9. Reograma da polpa de amora-preta integral a 20°C, utilizando o reômetro LVDV-III e rotor SC4-34.

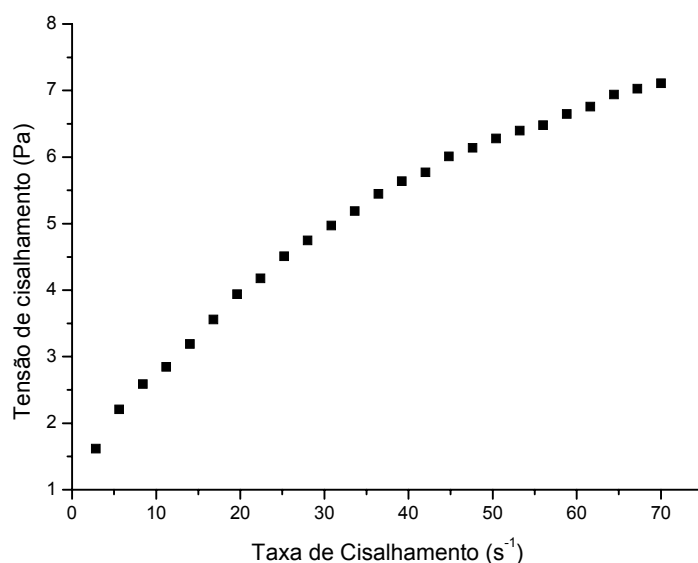


FIGURA 4.10. Reograma da polpa de amora-preta integral a 30°C, utilizando o reômetro LVDV-III e rotor SC4-34.

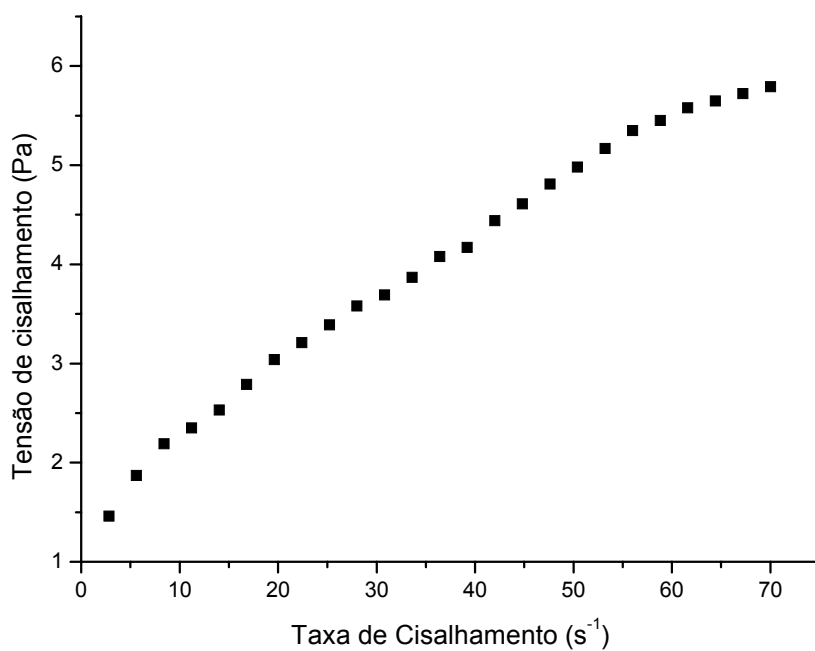


FIGURA 4.11. Reograma da polpa de amora-preta integral a 40°C, utilizando o reômetro LVDV-III e rotor SC4-34.

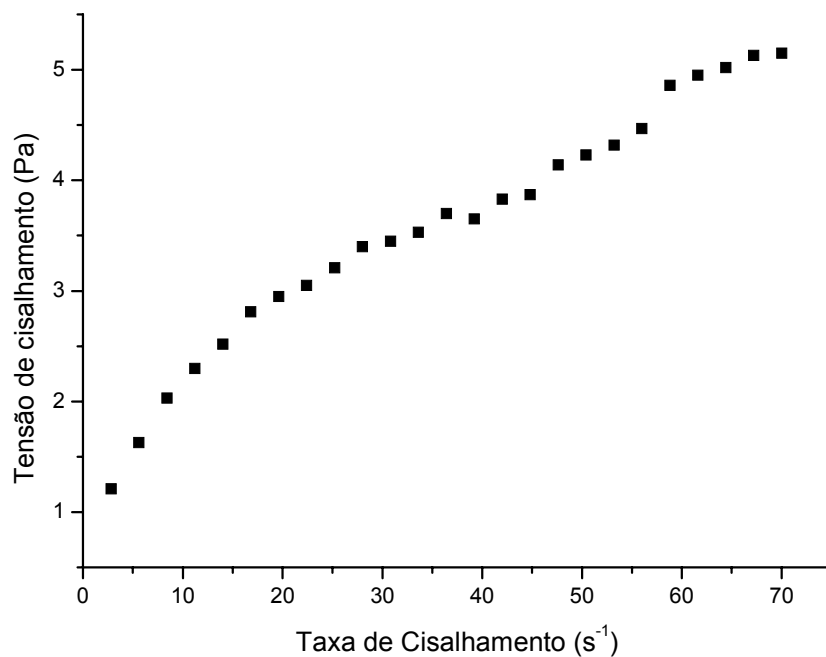


FIGURA 4.12. Reograma da polpa de amora-preta integral a 50°C, utilizando o reômetro LVDV-III e rotor SC4-34.

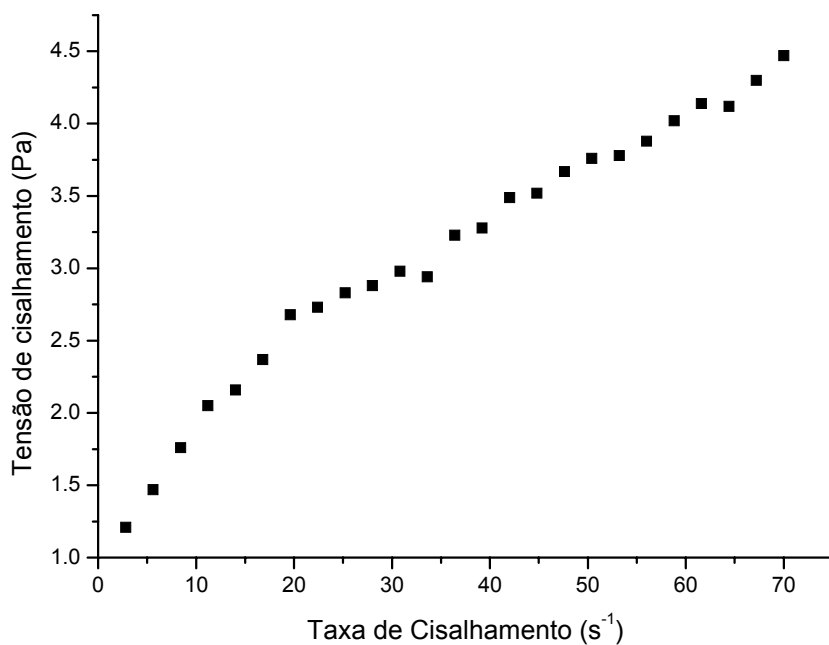
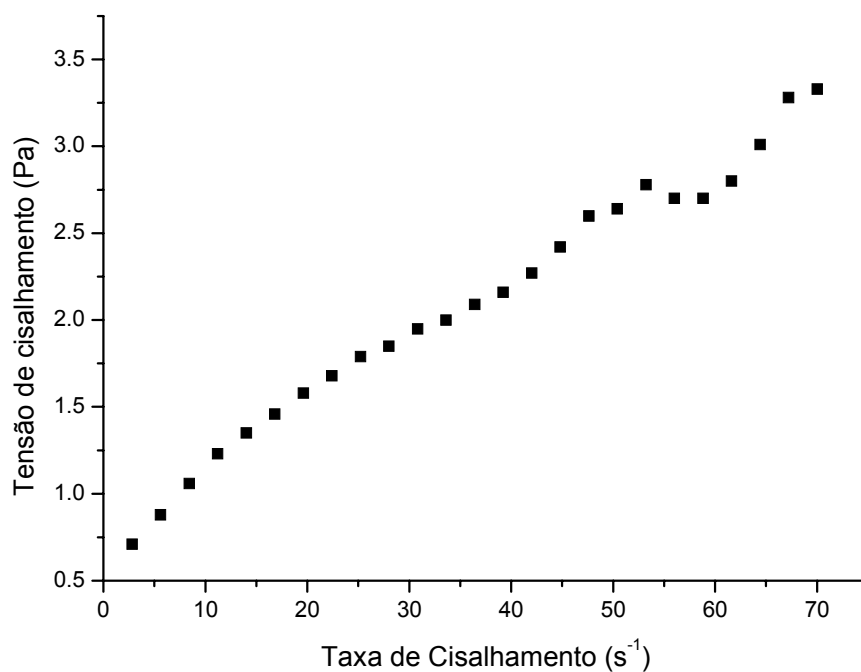


FIGURA 4.13. Reograma da polpa de amora-preta integral a 60°C, utilizando o reômetro LVDV-III e rotor SC4-34.



Nas Figuras 4.8 a 4.13, pode ser observado um comportamento não-newtoniano da polpa de amora-preta integral, devido à desproporcionalidade entre os valores de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento. Os sucos, purês e concentrados de frutas (incluindo os de tomate) formam um grupo de produtos de características similares. Estão constituídos por uma fase dispersante, o soro, na qual se encontram açúcares, ácidos, pectinas solúveis e proteínas. A outra fase é a dispersa, composta por partículas de diferentes formas e volume, procedentes dos tecidos das frutas (JIMENES & DURAN, 1979). De acordo com NAGY et al. (1993) polpas de frutas, onde grande quantidade de material particulado insolúvel está presente, são fluidos altamente não-newtonianos.

Dentre os quatro modelos utilizados para descrever o comportamento reológico da polpa de amora-preta integral, o que mais se ajustou aos dados experimentais obtidos foi o modelo de Herschel-Bulkley, por ter proporcionado os melhores parâmetros estatísticos para o ajuste dos dados experimentais, apresentando os maiores valores de R^2 e os menores valores de χ^2 .

Através do modelo de Herschel-Bulkley obteve-se os melhores parâmetros de controle do ajuste, com valores de R^2 mais próximos de um e os resultados de χ^2 e SSR mais próximos de zero. De acordo com a Tabela 4.4, a polpa de amora-preta apresentou um comportamento pseudoplástico, devido o índice de comportamento do fluido (n_H) ter apresentado valores menores que 1 ($n < 1$) para todas as temperaturas.

TABELA 4.4. Parâmetros reológicos* do modelo de Herschel-Bulkley para a polpa de amora-preta integral.

Temperatura (°C)	Índice de Consistência K (Pa.s ⁿ)	Índice de Comportamento do Fluido (n_H) (Adimensional)	Tensão Inicial (τ_{0H})	χ^2	SSR	R^2
10	1,65±0,05 ^a	0,41±0,02 ^c	-0,09	0,00	0,04	0,99
20	1,12±0,05 ^b	0,44±0,03 ^{bc}	-0,29	0,00	0,21	0,99
30	0,24±0,05 ^d	0,70±0,05 ^a	1,00	0,00	0,11	0,99
40	0,44±0,05 ^c	0,55±0,03 ^b	0,57	0,01	0,38	0,98
50	0,45±0,05 ^c	0,50±0,06 ^b	0,45	0,00	0,13	0,99
60	0,09±0,03 ^e	0,77±0,03 ^a	0,54	0,00	0,14	0,98

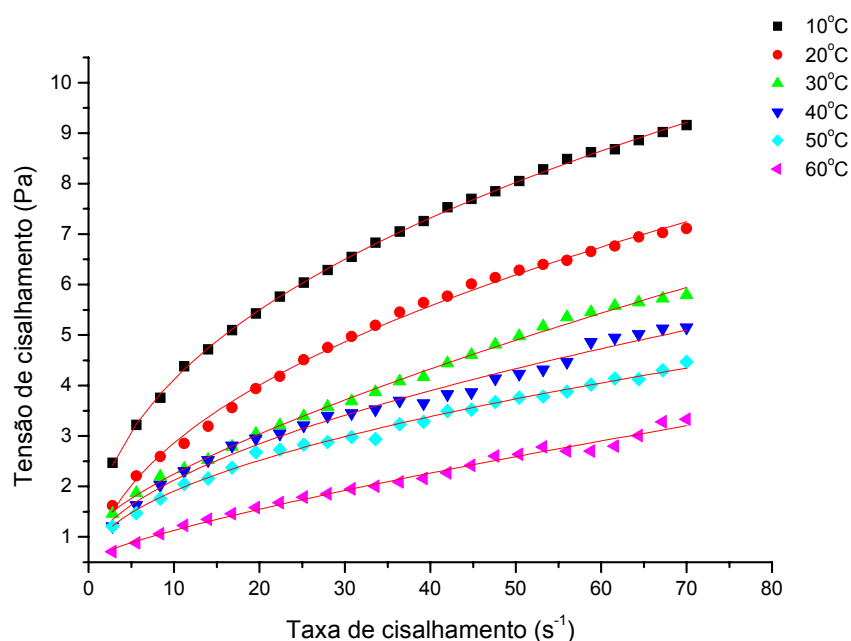
Dados superescritos com as mesmas letras não são estatisticamente diferentes ($p > 0.05$) em cada coluna.

SSR – Soma dos quadrados dos resíduos. * Reômetro LVDV-III, utilizando rotor SC4-34.

O mesmo comportamento não-newtoniano, para polpas de frutas de banana, goiaba, manga e mamão papaia foi observado por RAO (1974). FERREIRA et al. (2002), estudando polpa de goiaba integral e SUGAI (2002) no estudo de polpa de manga, encontraram também comportamento pseudoplástico para as polpas que analisaram.

A Figura 4.14 representa as relações entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento para as diferentes temperaturas da polpa de amora-preta integral.

FIGURA 4.14. Modelo de Herschel-Bulkley ajustado ao reograma da polpa de amora-preta integral, obtido no reômetro LVDV-III e rotor SC4-34.



Os pontos marcados representam os pontos experimentais dos reogramas, enquanto que as linhas contínuas são os resultados dos ajustes pelo modelo de Herschel-Bulkley. Pode-se observar que para taxas de cisalhamento fixas, a tensão de cisalhamento diminui à medida que aumenta a temperatura. O decréscimo na tensão de cisalhamento com o aumento na taxa de cisalhamento e temperatura, pode ser explicado pelo colapso estrutural da polpa devido a força hidrodinâmica gerada e o aumento do alinhamento das moléculas constituintes (ALPARLAN & HAYTA, 2002; RAO, 1999).

4.2.3. Viscosidade Aparente

4.2.3.1. Polpa de Araçá

Os dados do índice de consistência (K), índice de comportamento do fluido (n), e taxa de cisalhamento foram utilizados para calcular a viscosidade aparente em função do modelo reológico da Lei da Potência. A viscosidade aparente foi calculada pela aplicação do logaritmo no modelo da Lei da Potência, resultando na seguinte equação:

$$\log_{10} \sigma = \log_{10} K + n \log_{10} \gamma \quad (4.1)$$

Dividindo a equação (4.1) por $\log_{10} \gamma$, obtêm-se a equação (4.2):

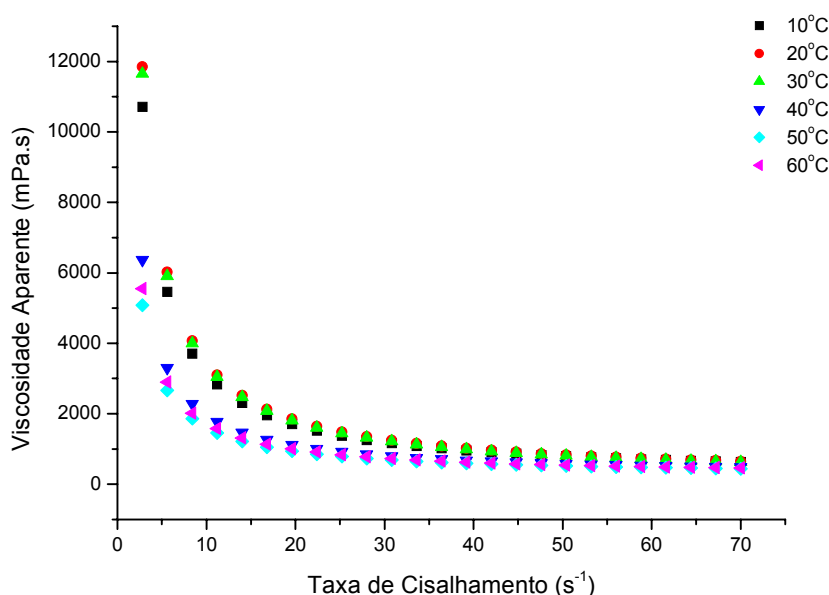
$$\frac{\sigma}{\gamma} = \frac{k}{\gamma} + n \quad (4.2)$$

Resultando na equação (4.3):

$$\eta_{ap} = \frac{k}{\gamma} + n \quad (4.3)$$

A Figura 4.15 representa o gráfico da viscosidade aparente, a qual foi calculada a partir do ajuste dos reogramas ao modelo da Lei da Potência.

FIGURA 4.15. Curvas da viscosidade aparente da polpa de araçá integral calculada pelo modelo da Lei da Potência.



Conforme pode ser observado na Figura 4.15 a viscosidade aparente (η_{ap}) e a taxa de cisalhamento (γ) estão em tendências opostas, ou seja, a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, bem como com o aumento da temperatura. FERREIRA et al. (2002) encontraram esta mesma tendência estudando as propriedades reológicas da polpa de goiaba e VIDAL (2000) estudando o comportamento reológico da polpa de manga (*Mangífera indica* L-Keitt). O decréscimo na viscosidade aparente pode ser atribuído ao aumento das distâncias intermoleculares, que ocorrem devido à expansão térmica pelo aumento da temperatura (CONSTENLA et al., 1989). Ainda pode-se observar que a viscosidade aparente a partir da taxa de cisalhamento de 30 s^{-1} tende a ficar constante para as temperaturas de 10 a 60°C .

A viscosidade aparente da polpa de araçá integral diminuiu com o aumento da temperatura até 50°C , no entanto, a 60°C foi observada uma tendência de aumento na viscosidade aparente. Esta tendência de aumento pode ter ocorrido devido a uma possível gelatinização da pectina da polpa de araçá integral, principalmente devido o efeito da temperatura nas frações PSA e PSH a 60°C . Embora não tenha se medido o teor de metoxilação das frações de pectina, acredita-se que a polpa de araçá integral presente uma alta quantidade de radicais metil (acima de 50%), os quais são responsáveis pelas propriedades de gelatinização e geleificação da pectina da polpa.

4.3.2.2. Polpa de Amora-Preta

A viscosidade aparente da polpa de amora-preta integral foi calculada de acordo com os parâmetros reológicos do modelo de Herschel-Bulkley tensão inicial (τ_{0H}), índice de comportamento do fluido (n) e o índice de consistência (K), de acordo com os dados da Tabela 4.4.

Substituindo a equação de Herschel-Bulkley (equação 2.7, página 20) na equação 2.2 (página 14):

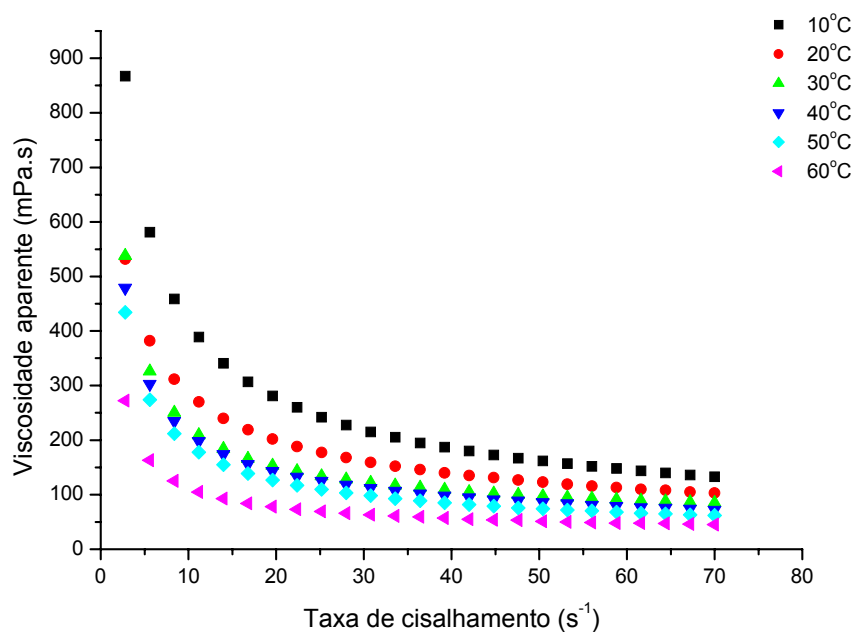
$$\eta_{ap} = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (2.2)$$

Resulta na equação:

$$\eta_{ap} = \frac{\sigma_{oH} + k\gamma^n}{\gamma} \quad (4.4)$$

A Figura 4.16 representa o gráfico da viscosidade aparente, a qual foi calculada a partir do ajuste dos reogramas ao modelo de Herschel-Bulkley.

FIGURA 4.16. Viscosidade aparente da polpa de amora-preta integral calculada pelo modelo de Herschel-Bulkley.



Conforme pode ser observado na Figura 4.16, a viscosidade aparente diminuiu com o aumento da temperatura e da taxa de cisalhamento, até alcançar a plataforma newtoniana. De acordo com HASSAN & HOBANI (1998), com o aumento da temperatura, a energia térmica e as distâncias moleculares aumentam devido à redução das forças intermoleculares, causando uma diminuição na viscosidade. Além disso, a força de cisalhamento quando associada com a aplicação de temperatura, faz com que as partículas se reorganizem em direções paralelas e as partículas maiores são quebradas em partículas menores. Essas partículas podem escoar mais facilmente como um resultado da diminuição da interação partícula-partícula, a qual resulta na diminuição da viscosidade (CHARM, 1962). Após uma redução abrupta, a viscosidade muda levemente e torna-se estacionária em altas taxas de cisalhamento. Isto pode ser relacionado com a redução do tamanho dos agregados coloidais com o aumento da taxa de cisalhamento.

Do ponto de vista industrial, a diminuição da viscosidade aparente facilita o escoamento da polpa e a troca de calor durante o processamento. Sabe-se que quanto menor a viscosidade de um fluido, menor é a perda de carga durante o escoamento, o que resulta em um menor gasto de energia.

4.2.4. Efeito da temperatura sobre os parâmetros reológicos.

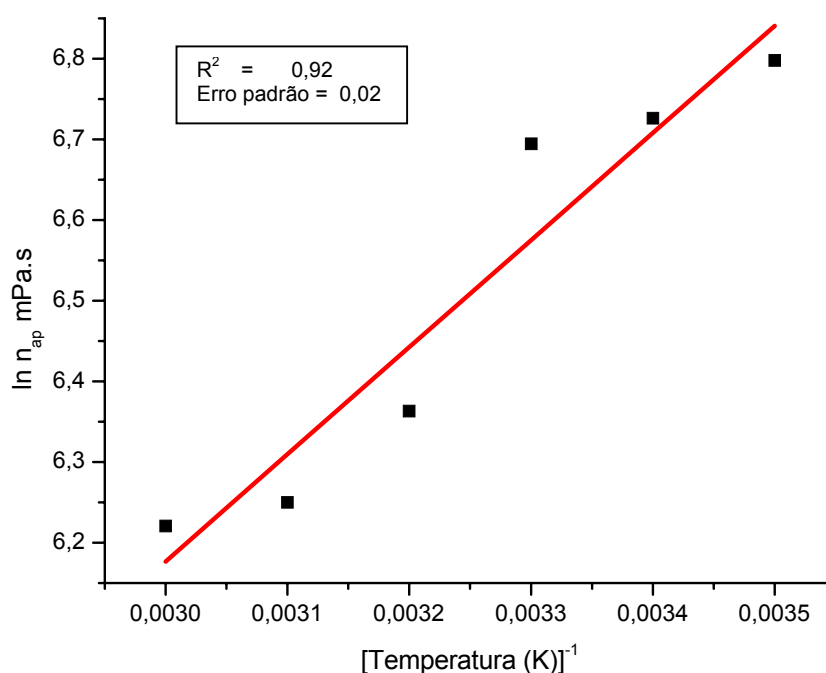
4.2.4.1. Polpa de Araçá

O efeito da temperatura na viscosidade aparente de fluidos alimentícios, a uma taxa de cisalhamento constante, pode ser descrita pela equação de Arrhenius (RAO & TATTIYAKUL, 1999), na qual a viscosidade aparente diminui em uma função exponencial com o aumento da temperatura. A equação de Arrhenius (equação 4.5) envolve a temperatura absoluta (T), a constante universal dos gases (R), o fator pré-exponencial (η_0) e a energia de ativação para viscosidade (E_a), (STEFFE, 1996). Uma análise de regressão linear foi usada na equação (4.5), a fim de determinar os parâmetros da relação (viscosidade/temperatura). A taxa de cisalhamento de 50s^{-1} foi escolhida para fazer esta correlação, considerando que é a velocidade usada em bombeamento (início de bombas) e processos de agitação, de acordo com BRANCO (1995).

$$\eta_{ap} = \eta_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (4.5)$$

A equação de Arrhenius apresentou um bom ajuste do efeito da temperatura na viscosidade aparente da polpa a uma taxa de cisalhamento constante de 50s^{-1} , como pode ser visto na Figura 4.17. O valor da energia de ativação (E_a) calculado para a polpa de araçá integral foi de $11,03\text{ KJmol}^{-1}$, com coeficiente de determinação (R^2) de 0,92 e valor de erro padrão 0,02.

FIGURA 4.17. Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente* da polpa de araçá integral ajustado pela equação de Arrhenius.



* Dados provenientes do ajuste pelo modelo da Lei da Potência.

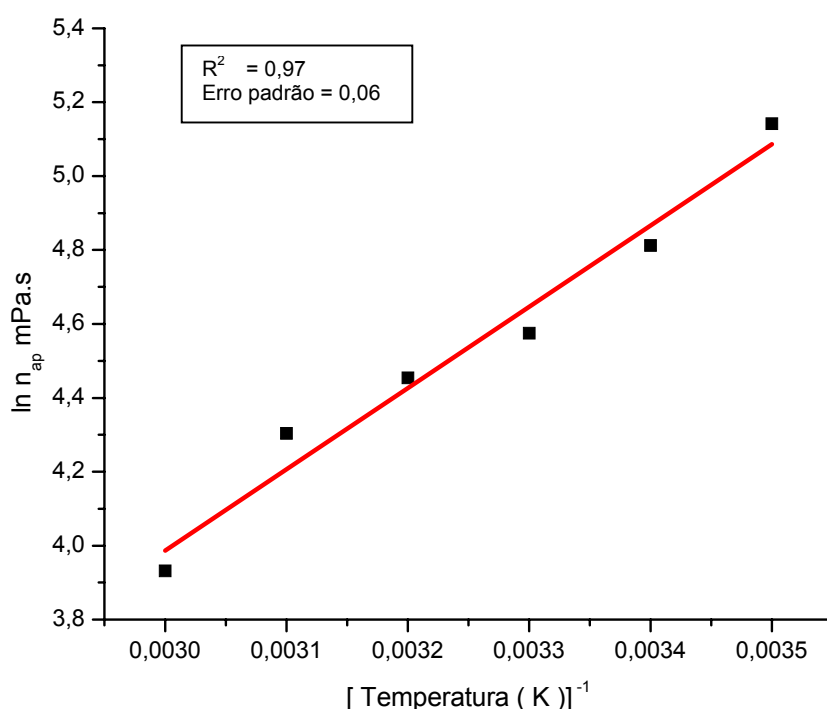
O valor de energia de ativação é consistente com os valores disponíveis na literatura para fluidos alimentícios (VITALI & RAO, 1982; AHMED, 2004; RHAMAKRISHNA et al., 2004). De acordo com STEFFE (1996), em um sistema, altos valores de E_a indicam uma mudança mais rápida na viscosidade com a temperatura. A energia de ativação é necessária para movimentar as moléculas, como uma função do aumento da temperatura, e o fluido escoar mais facilmente devido à alta energia de ativação em altas temperaturas (GÜRSES & BAYRAKÇEKEN, 1996).

4.2.4.2. Polpa de Amora-Preta

A dependência da viscosidade aparente, em relação à temperatura, da polpa de amora-preta integral também foi ajustada pela equação de Arrhenius. A equação de Arrhenius tem sido usada com sucesso para prever a dependência da temperatura de fluidos alimentícios ricos em açúcares e sucos de frutas (KHALIL et al., 1989; MANOHAR et al., 1991).

O modelo de Arrhenius apresentou uma boa descrição da dependência da viscosidade aparente em função da temperatura a uma taxa constante de cisalhamento de 50 s^{-1} , conforme pode ser observado na Figura 4.18.

FIGURA 4.18. Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente* da polpa de amora-preta integral ajustado pela equação de Arrhenius.



* Dados proveniente do ajuste pelo modelo de Herschel-Bulkley.

O valor da E_a calculado para a polpa de amora-preta integral foi de $18,27 \text{ KJmol}^{-1}$, com alto coeficiente de determinação ($R^2 = 0,97$) e baixo valor do erro padrão (0,06). Comparando a polpa de amora-preta com a polpa de araçá, observa-se que devido ao maior valor de energia de ativação da amora-preta, a viscosidade aparente da polpa

tem a sua estrutura molecular mais influenciada pela temperatura do que a polpa de araçá, ou seja, a polpa de amora-preta tem maior facilidade de escoamento devido a maior energia de ativação, do que a polpa de araçá.

No nosso estudo, foi observado que existe uma relação íntima entre a quantidade de sólidos solúveis da polpa ($^{\circ}\text{Brix}$) e os parâmetros reológicos. Se compararmos a polpa de araçá integral ($^{\circ}\text{Brix}=11,40$) e a polpa de amora-preta integral ($^{\circ}\text{Brix}=5,37$), observa-se que os valores de tensão de cisalhamento e viscosidade aparente são maiores na polpa de araçá do que na polpa de amora-preta, ou seja, quanto maior o sólidos solúveis, maiores serão os valores de τ e η_{ap} . Desta forma, para a obtenção das curvas de fluxo no reômetro, é necessário a aplicação de uma força maior e esta força é refletida nos parâmetros de tensão de cisalhamento e viscosidade aparente. No entanto, no caso da energia de ativação (E_a), quanto menor o valor de sólidos solúveis, maior será o valor da energia de ativação da polpa, conforme pode ser observado neste estudo

4.3. FRAÇÕES PÉCTICAS

4.3.1. Polpa de Araçá

A Tabela 4.5 mostra o efeito da temperatura nas quatro frações de pectina da polpa de araçá integral. Pode-se observar que houve diferença significativa ($p<0,05$) na quantidade de ácido galacturônico nas frações com o aumento da temperatura.

TABELA 4.5. Frações pécticas da polpa de araçá integral como função da temperatura.

Temperatura	PSA	PSO	PSAC	PSH	PIA
$^{\circ}\text{C}$	Ácido Galacturônico (mg/g de massa fresca)				
10	2,65 ^c	1,13 ^a	1,68 ^a	0,75 ^{cd}	3,56
20	2,68 ^{bc}	0,95 ^c	1,69 ^a	0,92 ^{ab}	3,56
30	2,69 ^{bc}	1,06 ^{ab}	1,54 ^c	1,00 ^a	3,60
40	2,84 ^{ab}	1,04 ^b	1,64 ^{ab}	0,86 ^b	3,55
50	2,88 ^a	0,86 ^d	1,69 ^a	0,84 ^{bc}	3,40
60	2,99 ^b	0,92 ^{cd}	1,57 ^{bc}	0,67 ^d	3,16

Dados superescritos com as mesmas letras não são estatisticamente diferentes ($p\geq 0,05$) em cada coluna.

PSA – Fração péctica solúvel em água

PSO – Fração péctica solúvel oxalato de potássio

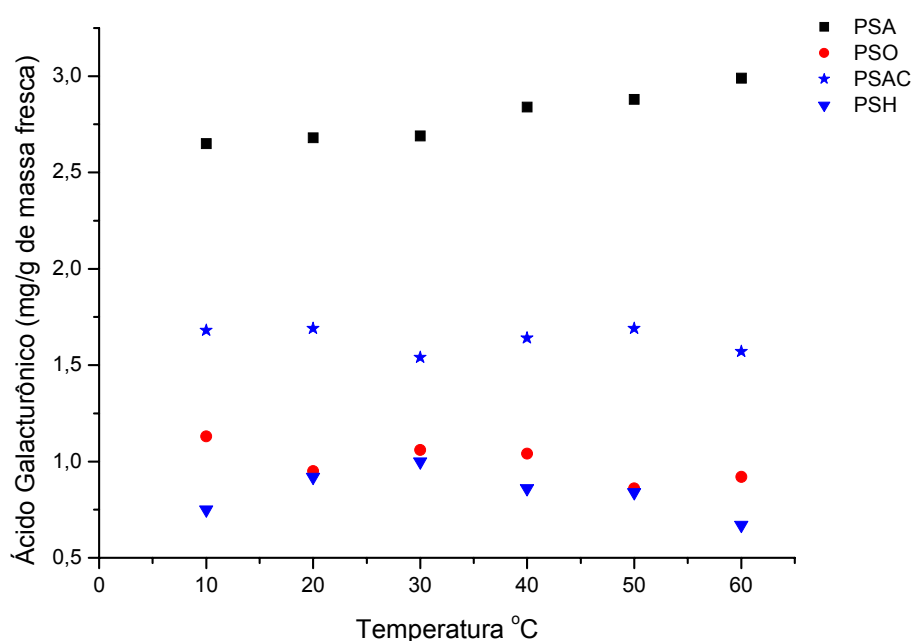
PSAC – Fração péctica solúvel em ácido clorídrico

PSH – Fração péctica solúvel hidróxido de sódio

PIA – Soma das frações pécticas insolúveis em água

De acordo com a Figura 4.19, observa-se que a fração PSA, a qual é formada principalmente por pectina e ácidos pectínicos coloidais de alto nível de metoxilação, começa a sofrer o efeito da temperatura a partir de 40°C, apresentando uma tendência de aumento. Essa tendência está em concordância com os dados apresentados na Figura 4.7, onde pode-se observar dois grupos de curvas reológicas devido a um maior efeito da temperatura na polpa de araçá a partir da temperatura de 40°C.

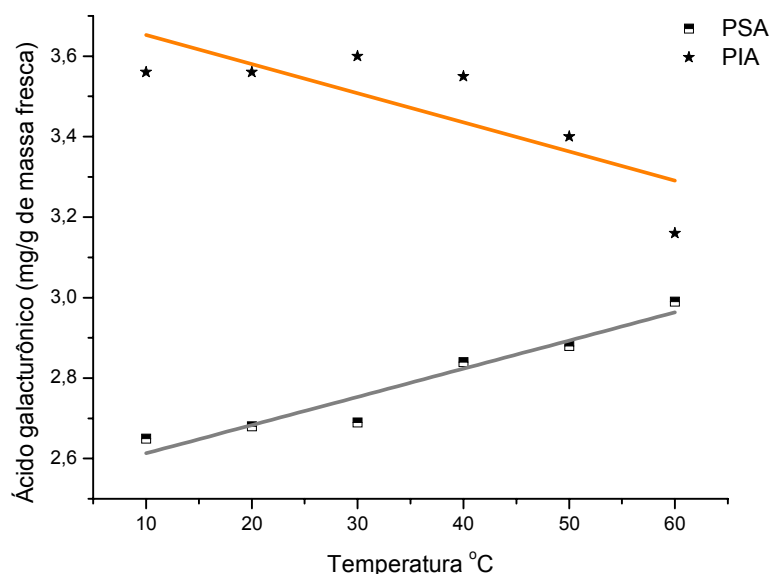
FIGURA 4.19. Efeito da temperatura nas frações PSA, PSO, PSAC e PSH extraídas da polpa de araçá integral.



Não foi encontrada uma tendência definida nas frações insolúveis em água (PSO, PSAC e PSH), com o aumento da temperatura. Essas frações correspondem ácidos pectínicos coloidais de baixo nível de metoxilação e protopectina de alto peso molecular e materiais insolúveis em água com alta quantidade de grupo metoxil. Essa tendência de aumento que foi observada na fração PSA, deve-se a conversão da protopectina das frações insolúveis em água em pectina ou mudanças entre diferente tipos de pectinas devido o efeito do tratamento térmico (YEN & LIN, 1998).

Com o objetivo de demonstrar o decréscimo nas pectinas insolúveis em água (PIA) com o aumento da fração solúvel em água (PSA) em função da temperatura, foi realizada uma regressão linear nos dados de PIA e PSA (Figura 4.20).

FIGURA 4.20. Regressão linear dos dados das frações PSA e PIA em função da temperatura para a polpa de araçá integral.



Na Tabela 4.6 é mostrado os parâmetros da regressão linear. A tendência de aumento da fração de pectina solúvel em água (PSA) foi bem representada ($R^2=0.96$) pelo ajuste (tendência de aumento), no entanto a tendência de decréscimo das frações insolúveis em água (PSO, PSAC e PSH) obteve uma baixa representatividade pela reta ($R^2=0.81$) devido ao ajuste.

TABELA 4.6. Parâmetros obtidos pela regressão linear dos dados das frações PSA e PIA da polpa de araçá integral em função da temperatura.

Parâmetros	PSA	PIA
A	2,54	3,72
B	0,01	-0,01
R^2	0,96	0,81
χ^2	0,00	0,01
SSR	0,01	0,04

PSA – Fração pectica solúvel em água

PIA – Soma das frações pecticas insolúveis em água

4.3.2. Polpa de Amora-Preta

A Tabela 4.7 apresenta o efeito do tratamento térmico nas frações PSA, PSO, PSAC e PSH da polpa de amora-preta integral. De acordo com a análise de variância, as mudanças na quantidade de ácido galacturônico foram estatisticamente diferentes para as quatro frações a 95% de probabilidade.

TABELA 4.7. Frações pécticas da polpa de amora-preta integral como função da temperatura.

Temperatura	PSA	PSO	PSAC	PSH	PIA
°C	Ácido Galacturônico (mg/g de massa fresca)				
10	0,96 ^e	1,30 ^a	0,57 ^a	0,25 ^{ab}	2,14
20	0,96 ^e	0,78 ^b	0,59 ^a	0,27 ^a	1,64
30	1,08 ^d	0,59 ^c	0,57 ^a	0,19 ^c	1,35
40	1,29 ^c	0,61 ^c	0,42 ^b	0,21 ^{bc}	1,24
50	1,64 ^b	0,53 ^d	0,46 ^b	0,21 ^{bc}	1,19
60	1,75 ^a	0,48 ^e	0,45 ^b	0,21 ^{bc}	1,13

Dados superescritos com as mesmas letras não são estatisticamente diferentes ($p \geq 0,05$) em cada coluna.

PSA – Fração péctica solúvel em água

PSO – Fração péctica solúvel oxalato de potássio

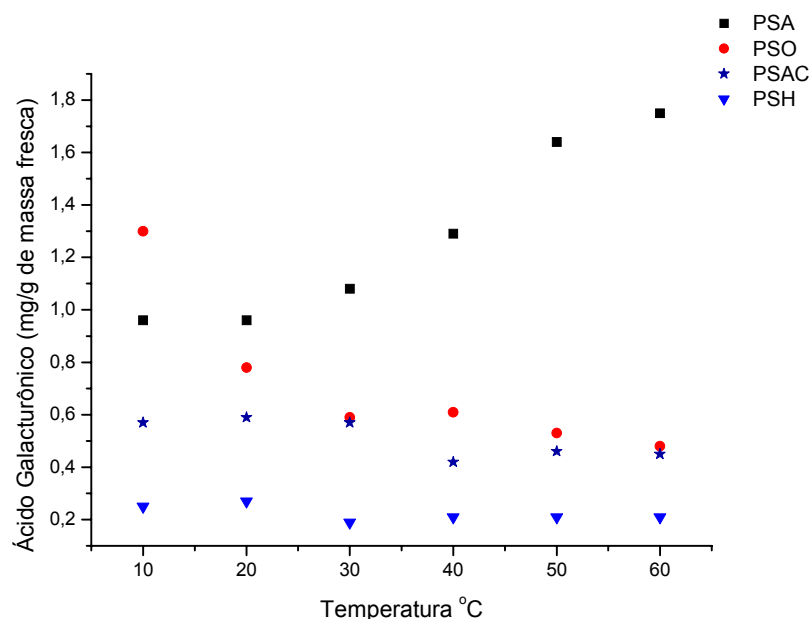
PSAC – Fração péctica solúvel em ácido clorídrico

PSH – Fração péctica solúvel hidróxido de sódio

PIA – Soma das frações pécticas insolúveis em água

As frações insolúveis em água (PSO, PSAC e PSH da polpa de amora-preta integral (Figura 4.21) demonstraram uma tendência de decréscimo na quantidade de ácido galacturônico com o aumento do tratamento térmico, uma das razões para isso, seria devido à repulsão dos grupos carboxílicos das frações (decréscimo na viscosidade). No entanto, a fração PSA (pectina solúvel em água) mostrou uma tendência de aumento.

FIGURA 4.21. Efeito da temperatura nas frações PSA, PSO, PSAC e PSH da polpa de amora-preta integral.



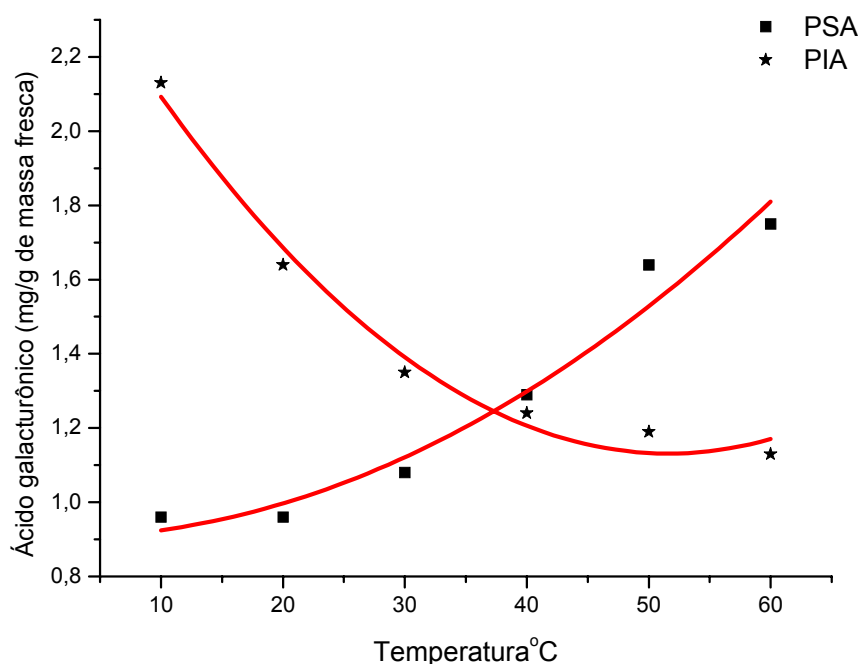
Esta mesma tendência foi encontrada por CIRUELOS et al. (2001), estudando o efeito do tratamento térmico nas pectinas do tomate, onde o tratamento térmico parece provocar uma progressiva solubilização da pectina, ocorrendo um aumento da fração pectica solúvel em água, paralelo com um decréscimo nas frações pecticas menos solúveis (frações solúveis em oxalato, HCL e NaOH). De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, a fração solúvel em água da polpa de amora-preta integral aumenta com a temperatura, principalmente devido à solubilização de grande parte da fração pectica solúvel em oxalato de potássio.

Os dados das frações PSA e PIA foram ajustados a uma equação polinomial de segundo grau (equação 4.6), com o objetivo de mostrar a tendência na mudança da quantidade de ácido galacturônico com uma função da temperatura (Figura 4.22).

$$\text{CAG} = A_1 + B_1.T + B_2.T^2 \quad (4.6)$$

onde, CAG é a quantidade ácido galacturônico (mg/g de massa fresca), T é a temperatura (°C) e a A_1 , B_1 e B_2 são constante.

FIGURA 4.22. Equação polinomial ajustada as frações PSA e PIA como uma função da temperatura para a polpa de amora-preta integral.



A Tabela 4.8 apresenta os parâmetros obtidos pela equação polinomial, a qual representou bem as tendências de aumento e decréscimo das frações PSA e PIA, respectivamente, como uma função da temperatura. Os valores de R^2 foram maiores que 0,96 e os valores de chi-quadrado (χ^2) e soma dos quadrados dos resíduos (SSR) foram próximos de zero, o que demonstra um bom ajuste.

TABELA 4.8. Parâmetros da equação polinomial para as frações PSA e PIA como uma função da temperatura para a polpa de amora-preta integral.

Parâmetros	PSA	PIA
A_1	0,90	2,61
B_1	0,00	-0,05
B_2	0,00	0,00
χ^2	0,01	0,01
R^2	0,96	0,98
SSR	0,02	0,01

PSA – Fração péctica solúvel em água

PIA – Soma das frações pécticas insolúveis em água

4.3.3. Relação entre a viscosidade aparente e a fração de pectina solúvel em água (PSA).

4.3.3.1. Polpa de Araçá

Com o objetivo de correlacionar o decréscimo da viscosidade aparente com o aumento da fração solúvel em água (PSA) com o tratamento térmico, foi feita uma regressão linear nos dados da viscosidade aparente e da fração de pectina solúvel em água (PSA). A viscosidade aparente foi calculada a uma taxa de cisalhamento de 50 s^{-1} em função do modelo da lei da potência (interpolação de dados) e estes dados estão apresentados na Tabela 4.9.

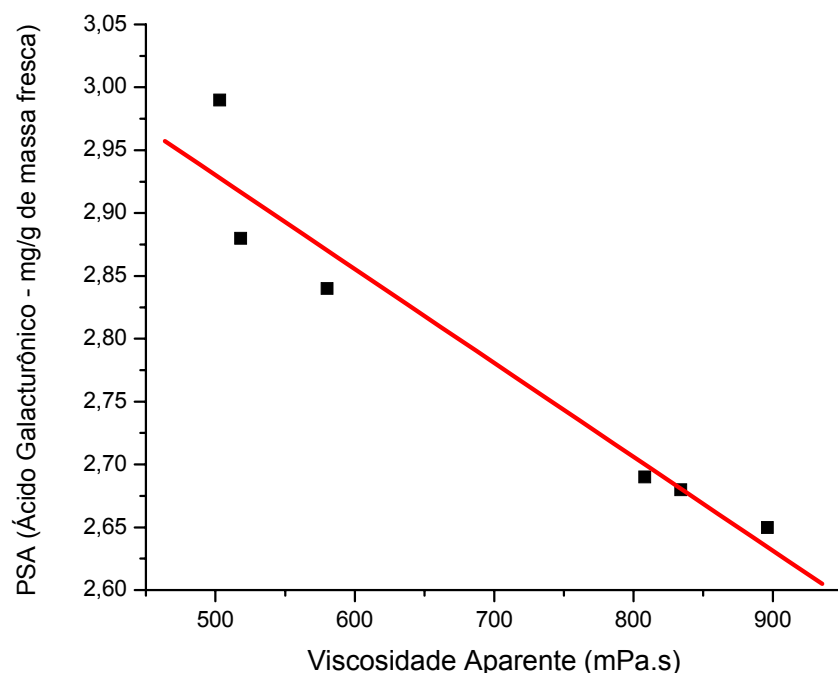
TABELA 4.9. Viscosidade aparente a 50 s^{-1} em função da temperatura da polpa de araçá integral.

Temperatura (°C)	Viscosidade Aparente (mPa.s)
10	$896,00^a \pm 4,58$
20	$833,99^b \pm 2,65$
30	$808,00^c \pm 6,08$
40	$580,00^d \pm 7,55$
50	$518,00^e \pm 2,65$
60	$503,00^f \pm 4,58$

Dados superescritos com as letras diferentes são estatisticamente diferentes ($p < 0,05$).

Os valores da viscosidade aparente para a polpa de araçá integral a 50 s^{-1} mostraram ser estatisticamente diferentes ($p < 0,05$), o que demonstra o efeito da temperatura no decréscimo da viscosidade. Como pode ser observado na Figura 4.23, obteve-se uma correlação negativa e um alto valor de coeficiente de correlação ($r=0,96$) para os dados (PSA e viscosidade aparente) e um baixo valor de erro padrão (0,04).

FIGURA 4.23. Relação entre a viscosidade aparente e a quantidade de ácido galacturônico da fração PSA para polpa de araçá integral.



Com o aumento da temperatura, a fração insolúvel em água (PIA) foi transformada em pectina e em ácidos pectínicos. Esta mudança na estrutura da polpa, devido ao tratamento térmico, causa uma diminuição na resistência do escoamento do material, reduzindo a viscosidade aparente da polpa de araçá integral. De acordo com MALVESTITI (2002), a aplicação de tratamento térmico em fluidos alimentícios contendo pectina, causa a solubilização da fração solúvel em água, a qual contribui na redução da viscosidade.

4.3.3.2. Amora-Preta

Uma equação exponencial descendente foi ajustada nos dados de viscosidade aparente (a 50 s^{-1}) e da fração solúvel em água (PSA), com objetivo de obter o coeficiente de correlação. A Tabela 4.10 mostra a viscosidade aparente calculada para a polpa integral de amora, sendo que assim como na polpa de araçá, o aumento da temperatura reduziu a viscosidade aparente da polpa integral ($p < 0.05$).

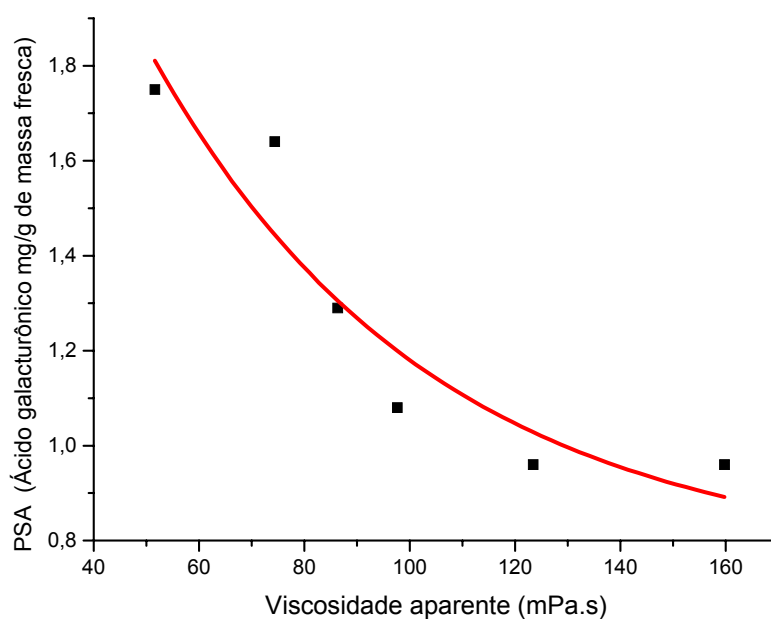
TABELA 4.10. Viscosidade aparente a 50s^{-1} em função da temperatura da polpa de amora-preta integral.

Temperatura (°C)	Viscosidade Aparente (mPa.s)
10	$157,00^a \pm 8,66$
20	$124,33^b \pm 4,04$
30	$99,00^c \pm 4,36$
40	$85,33^d \pm 8,39$
50	$76,67^e \pm 3,21$
60	$51,66^f \pm 3,21$

Dados superescritos com as letras diferentes são estatisticamente diferentes ($p < 0,05$).

A Figura 4.24 apresenta uma correlação negativa entre a viscosidade aparente e a fração solúvel em água (PSA) para a polpa de amora-preta integral. O valor do coeficiente de correlação foi alto ($r=0,94$), com um baixo valor do erro padrão de 0,04.

FIGURA 4.24. Relação entre a viscosidade aparente e a quantidade de ácido galacturônico da fração PSA para polpa de amora-preta integral.



De uma maneira geral, para ambas as polpas de fruta estudadas, foi observado que a diminuição na viscosidade aparente apresenta uma alta correlação com as pectinas solúveis em água das polpas (PSA), devido à conversão das protopectinas (frações PSO, PSAC e PSH) em pectinas solúveis em água. Em relação à polpa de amora-preta integral observou-se uma maior conversão das pectinas insolúveis em água (PIA) em pectinas solúveis em água (PSA) com o aumento da temperatura, quando comparado com a polpa de araçá.

5. CONCLUSÃO

Dentre as conclusões mais relevantes deste estudo tem-se:

Polpa de Araçá

- A polpa de araçá integral apresentou um caráter não-newtoniano, com o comportamento pseudoplástico independente do tempo, devido ao índice de comportamento da polpa ter sido menor do que 1;
- O modelo da lei da potência descreveu apropriadamente o comportamento pseudoplástico da polpa na faixa de temperatura de 10 – 60°C;
- Não foi encontrada uma tendência definida para os parâmetros reológicos índice de consistência (K) e índice de comportamento do fluido (n) com o aumento da temperatura para a polpa.
- A viscosidade aparente obtida pelo modelo da lei da potência diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento e temperatura, conforme esperado para líquidos, sendo que uma tendência de aumento na viscosidade aparente foi observada a 60°C.
- A equação de Arrhenius representou bem o efeito da temperatura na viscosidade aparente da polpa de araçá integral, sendo que o valor da energia de ativação a uma taxa de cisalhamento constante de 50 s⁻¹ foi de 11,03 KJ.mol⁻¹.
- Houve diferença significativa (p<0,05) na quantidade de ácido galacturônico nas frações PSA, PSO, PSAC e PSH para polpa de araçá com o aumento da temperatura.
- A fração PSA apresentou uma tendência de aumento na quantidade de ácido galacturônico a partir de 40°C e a fração insolúvel em água (PIA) apresentou uma tendência de decréscimo na quantidade de ácido galacturônico com o aumento da temperatura.
- A viscosidade aparente da polpa de araçá integral mostrou ser altamente dependente da fração de pectina solúvel em água (PSA), ou seja, com o aumento da quantidade de ácido galacturônico dessa fração devido a influência da temperatura, ocorreu uma diminuição significativa no valor da viscosidade aparente. Obteve-se um alto valor de coeficiente de correlação (r=0,96) e erro padrão de 0,04 entre os dados PSA e viscosidade aparente.

Polpa de Amora-Preta

- A polpa de amora-preta integral mostrou ter um comportamento não-newtoniano, devido à desproporcionalidade entre os valores de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento e o fluido apresentou característica de pseudoplasticidade devido o valor de n ter sido menor que a unidade.
- O modelo de Herschel-Bulkley descreveu apropriadamente o comportamento pseudoplástico da polpa da polpa de amora-preta integral na faixa de temperatura de 10 – 60°C;
- Da mesma forma que na polpa de araçá, não foi encontrada uma tendência definida para os parâmetros reológicos índice de consistência (K) e índice de comportamento do fluido (n) com o aumento da temperatura para a polpa.
- A viscosidade aparente apresentou um decréscimo contínuo com o aumento da temperatura e taxa de cisalhamento, sem apresentar tendência de aumento de viscosidade.
- A equação de Arrhenius representou bem o efeito da temperatura na viscosidade aparente da polpa de amora-preta integral, sendo que o valor da energia de ativação a uma taxa de cisalhamento constante de 50 s^{-1} foi de $18,27 \text{ KJmol}^{-1}$. Devido ao maior valor de energia de ativação, a amora-preta tem maior facilidade de escoamento, do que a polpa de araçá.
- Houve diferença significativa ($p < 0,05$) na quantidade de ácido galacturônico nas frações PSA, PSO, PSAC e PSH para polpa de amora-preta com o aumento da temperatura.
- A fração PSA apresentou uma tendência de aumento na quantidade de ácido galacturônico e a fração insolúvel em água (PIA) apresentou uma tendência de decréscimo na quantidade de ácido galacturônico com o aumento da temperatura.
- Assim como na polpa de araçá, a viscosidade aparente da polpa de amora-preta integral mostrou-se ser altamente dependente da fração de pectina solúvel em água (PSA). Obteve-se um alto valor de coeficiente de correlação ($r=0,94$) e erro padrão de 0,04 entre os dados PSA e viscosidade aparente.

Polpas de Araçá e amora-Preta

Através deste estudo pôde ser concluído que ambas as polpas estudadas têm seu comportamento reológico (não-newtoniano) fortemente influenciado pela temperatura e pelos sólidos solúveis ($^{\circ}$ Brix).

A viscosidade aparente das polpas integrais diminuiu com o aumento progressivo da temperatura devido à expansão térmica gerada e conseqüente conversão das protopectinas em pectinas solúveis em água, ou seja, quanto maior for a conversão da protopectinas e dos ácidos pectínicos de baixo nível de metoxilação em pectinas solúveis em água, menor será a viscosidade aparente das polpas.

Sugestões para trabalhos futuros

- Estudar o efeito da concentração nos parâmetros reológicos das polpas integrais de araçá e amora-preta;
- Estudar o efeito de diferentes sistemas de medidas (cone-placa, placa-placa e cilindro concêntrico) nos parâmetros reológicos das polpas de araçá e amora-preta;
- Estudar o efeito da temperatura e concentração no grau de metoxilação das frações pécnicas das polpas de araçá e amora-preta.

REFERÊNCIAS

- ABU-JDAYIL, B. AL-MALAH, K., & ASOUD, H. Rheological characterization of milled sesame. *Food Hydrocolloids*, 16(1), 55-61, 2002.
- AHMED, J. Rheological behavior and color changes of ginger paste during storage. *International Journal of Food Science and Technology*, 39 (3), 325-330, 2004.
- ALPARSLAN, M., & HAYTA, M. Rheological and sensory properties of pekmez (grape molasses)/tahin (sesame paste) blends, *Journal of Food Engineering*, 54 (1), 89-93, 2002.
- ANTUNES, L. E. C.; CHALFUN, N. N. J.; REGINA, M. de A.; HOFFMANN, A. Blossom and ripening periods of blackberry varieties in Brazil. *Journal of the American Pomological Society, University Park*, v. 54, n. 4, p. 164-168, 2000.
- ANTUNES, L. E. C. Amora-preta: nova opção de cultivo no Brasil. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 32, n. 1, p. 151-158, 2002.
- AOAC. *Official Methods of Analysis*. 17th ed. Gaithersburg, Maryland, USA, AOAC International, 2000.
- AZZOLINI, M., JACOMINO, A. P., & SPOTO, M. H. F. Maturation stage and postharvest quality of 'Pedro Sato' guavas. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 26 (1), 29-31, 2004.
- BARBIER, M., THIBAUT, J. Pectic substances of cherry fruits. *Phytochemistry* 21, 111–115, 1982.
- BASSOLS, M. C., MOORE, J.N. 'Ébano' primeira cultivar de amoreira-preta sem espinhos lançada no Brasil. *Pelotas* : EMBRAPA UEPAE de Cascata, 1981. 16p. (EMBRAPA Doc. 2).
- BARRETO, W. S., SACRAMENTO, C. K., FARIA, J. C., BARBOSA, M. R. O., RIBEIRO, A. Q. Características físicas e químicas do araçá-boi (*Eugenia stipitata* MC VAUGH) produzidas no sul Bahia. Anais do XVII do Congresso Brasileiro de Fruticultura, 2003.
- BIBVIRT. *Biblioteca Virtual do Estudante Brasileiro*. USP – Universidade de São Paulo. Disponível em: <www.bibvirt.futuro.usp.br/especiais/frutasnobrasil/araca.html>. Acesso em: 08/01/2005.
- BIBVIRT. *Biblioteca Virtual do Estudante Brasileiro*. USP – Universidade de São Paulo. Disponível em: <www.bibvirt.futuro.usp.br/especiais/frutasnobrasil/amora.html>. Acesso em: 08/01/2005
- BIRD, R.B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. *Fenomena Transport*. Editorial Reverté, S.A; 1960.

- BLUMENKRANTZ, N., ASBOE-HANSEN, G. New method of quantitative determination of uronic acids. *Analytical Biochemistry*. 54, 484–489, 1973.
- BOURNE, M. C., *Food texture and viscosity: concept and measurement*. New York : Academic Press, p.325, 1982.
- BRANCO, I. G. *Suco de laranja concentrado – comportamento reológico a baixas temperaturas*. Universidade de Campinas, Campinas, Brasil. pp. 91, 1995 (Dissertação de mestrado).
- CARNEIRO, E. B. B. *Polissacarídeos Ácidos de “chorisia speciosa” St. Hill (Bombababeae)*. Tese (Doutorado em Bioquímica). Curso de Pós-Graduação em Bioquímica, UFPR. Curitiba, 159p. 2000.
- CASSON, N. A. *Flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type, in Rheology of Disperse Suspensions*. C.C. Mill (Ed.) Pergamon press, New York, 1959.
- CCRC – COMPLEX CARBOHIDRATE REASERCH CENTER. *Plant Cell Walls*. Disponível em: <<http://www.ccrc.uga.edu/~mao/intro/ouline.htm>>. Acesso em: 08/01/2005.
- CEREZAL, P., BATISTA, A. R., PINÑERA, R. M. Evaluation de cultivares de mango para la elaboracion de pulpas. *Alimentaria*, n.260, p.29-33, 1995.
- CHRISTENSEN, S. H. Pectin. In: GLICKSMAN, Martin. *Food Hidrocolloids*. Florida: CRC Press, 1984. p.205-229.
- CHAKRABANDHU, K., & SINGH, R. K. Rheological properties of coarse food suspensions in tube flow at high temperatures. *Journal of Food Engineering*, 66, 117–128, 2005.
- CHARM, S.E. The nature of role of fluid consistency in food engineering applications advance. *Food Research*, 11, 356–361, 1962.
- CIRUELOS, A., GONZÀLEZ, C., LATORRE, A., RUIZ, R.M., & RODRIGUEZ, A. Effect of heat treatment on the pectin of tomatoes during tomato paste manufacturing. *Acta Horticulturae*, 542, 181-186, 2001.
- CONSTENLA, D., T., LOZANO, J. E., & CRAPISTE, G. H. Thermophysical properties of clarified apple juice as a function of concentration and temperature. *Journal of Food Science*, 54 (3), 663-668, 1989.
- COULTATE, T. P. Manual de química y bioquímica de los alimentos. 2 ed. Zaragoza: Acribia, 1998.
- CPKELCO. *Combining strengths creating solutions*. Limeira. Product catalog for the food industry, 2002.

- DHLA.(2005). Department of Horticulture & Landscape Architecture. Purdue University. Acesso em 27/04/2005. Disponível: <<http://www.hort.purdue.edu/ext/senior/fruits/blackberry1.htm>>.
- DUARTE FILHO, J.; ANTUNES, L. E. C.; ROUDEILLAC, P. *Le Brésil ramène as fraise. Culture Légumière*, Paris, n. 62, p. 20-26, 2001.
- FERREIRA, G. M., QUEIROZ, A. J. M., CONCEIÇÃO, R. S., & GASPARETTO, C. A. Efeito da temperatura no comportamento reológico das polpas de cajú e goiaba. *Revista de Ciências Exatas e Naturais*, 4 (2), 175-184, 2002.
- FRANCO, G. *Tabela de Composição química dos alimentos*. 9. ed. São Paulo: Atheneu, 307 p. 1999.
- GEHRKE, T. *Reometria de suco concentrado de suco de frutas*. Campinas, UNICAMP. Dissertação de Mestrado. 52p. 1996.
- GRANADA, G.L., VENDRUSCOLO, J.L., TREPTOW, R.O. Caracterização química e sensorial de sucos clarificados de amora-preta (*Rubus spp. L.*). *Revista Brasileira de Agrociência*, v.7, n.2, p.143-147, 2001.
- GÜRSES, A., & BAYRAKÇEKEN, S. Deneysel Fizikokimya. Atatürk Üniversitesi Yayın N°: 807. K.K. Eğitim Fak. Yayın N°: 62. Ders Kitapları Serisi N°: 48. Erzurum, Türkiye. In Memnune S., M., Fatih, & E., Mustafa S. (1996). Rheological, physical and chemical characteristics of mulberry pekmez. *Food Control*, 16, 73–76, 2005.
- HASSAN, B. H., & HOBANI, A. I. Flow properties of Roselle (*Hibiscus sabdariffa*) extract. *Journal of Food Engineering*, 35(4), 459-470, 1998.
- HERBSTREITH & FOX. *The specialist for pectin*. Disponível em: <http://herbstreith-fox.de/pdf/ehfspez.pdf>. Acesso dia 10/02/2005.
- HOLDSWORTH, S. D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviour of fluid food products. *Journal of Texture Studies*, v.2, n.4, p.393-418, 1971.
- IBARZ, A., VICENTE, M., GRAELL, J. Rheological behaviour of apple juice and pear juice and their concentrates. *Journal of food engineering*, v.6, p.257-267, 1987.
- IBARZ, A., BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. *Operaciones unitarias en la ingeniería de alimentos*. Technomic. Publishing companing, Inc. Pennsylvania – USA : 85 – 204, 1996.
- IBARZ, A., GONÇALVES, C., EXPLUGAS, S. *Rheology of clarified passion fruit juices. Fruit Processing*, v.6, n.8, p. 330-333, 1996.
- IPPA – INTERNATIONAL PECTIN PRODUCERS ASSOCIATION. *What is pectin?* Disponível: < [www.ippa.info/ what_is_pectin.htm](http://www.ippa.info/what_is_pectin.htm)>. Acesso dia: 08/01/2005.

- JIMEMES, G. & DURAN, L. Propriedades reológicas de produtos derivados de frutas y tomate. *Revista de agroquímica y tecnologia de alimentos*, Valência, 19(2), 203-216, 1979.
- KAYA, A., SÖZER, N. Rheological behavior of pomegranate juice concentrates (*Punica granatum L.*). *International Journal of Food Science and Technology*, 40, p.223-227, 2005.
- KHALIL, K.E., RAMAKRISHNA, P., NANJUNDASWAMY, A.M., PATWARDHAN, M.V. Rheological behaviour of clarified banana juice: effect of temperature and concentration, 1989.
- KOEHLER, H.S. *Estatística experimental*. Curitiba: UFPR, 1999. 124p.
- KROKIDA, M. K.; MAROULIS, Z. B.; SARAVACOS, G. D. Rheological properties of fluid fruit and vegetable puree products: compilation of literature data. *International Journal of Food Properties*, 4(2), 179-200, 2001.
- KUEHN, D. F. Images of rainforest garden at KMG, Acesso: 27/04/2005, Disponível:< <http://frankdan.com/kmg/pages/strawberryguava2.htm>>.
- MALVESTITI, M. B. *Alterações físicas e químicas relacionadas com a consistência durante o processamento e armazenamento da polpa concentrada de tomate*. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil. 107p (Dissertação de Mestrado), 2002.
- MANOHAR, B., RAMAKRISHNA, P., UDAYASANKAR, K. Some physical properties of Tamarind Tamarindus indica L. juice concentrates. *Journal of Food Engineering*, 3,241–258, 1991.
- MCCLEMENTS, J. *Food Biopolymers and Colloids Research Laboratory*. University of Massachusetts Amherst. Disponível em : <<http://www.unix.oit.umass.edu/~mcclemen/581Rheology.html>>. Acesso em : 06/02/2005.
- MCFEETERS, R. ARMSTRONG, S. A. Measurement of pectin methylation in plant cell wall. *Analytical biochemistry*, v.139, p.212 – 217, 1984.
- MIZRAHI, S., BERK, Z. Flow behavior of concentrated orange juice: mathematical treatment. *Journal of Texture*. n.1, V.3. p.69-79, 1972.
- NAGY, S., CHEN, C. S., SHAW, P. E. Fruit juice processing technology, Agscience, Inc. *Albuquerque*, Flórida, 1993. 713p.
- PEARSON D. Laboratory techniques in food analysis, London: London Butterwoths, p.58-60, 1973.
- PIER, 2005. Pacific Island Ecosystem at risk. Disponível: www.hear.org, Acesso em 29/04/2005.

- PERKINS-VEAZIE, P.; COLLINS, J. K.; CLARK, J. R. Cultivars and storage temperature effects on the shelf-life of blackberry fruit. *Fruit Varieties Journal*, University Park, v. 53, n. 4, p. 201-208, 1999.
- PELEGRINE, D. H., VIDAL, J. R. M. B., & GASPARETTO, C. A. Estudo da viscosidade aparente das polpas de manga (Keitt) e abacaxi (Pérola). *Ciência Tecnologia de Alimentos*, 20 (1), 128-131, 2000.
- PINTO, A. C. *Qualidade de frutos de seis variedades de manga (Mangífera indica L), brasileiras cultivadas na região dos cerrados*. Planaltina, CPAC, 11p. 1981.
- PILNIK, W., VORAGEN, A. G. J. *Pectic substances and others uronides*. In: HULME, A.C. *The biochemistry of fruits and their products*. New York: Academic Press, v.1, 1970.
- POLING, E.B. Blackberries. *Journal of Small Fruit and Viticulture*, 14, 38-69, 1996.
- RHAMAKRISHNA, C., SRIPATHI, K., & SUNKI, R. Y. R. Rheological behavior of syrups containing sugar substitutes. *European Food Research and Technology*, 218 (4), 345-348, 2004.
- RAO, M. A., OTOYA-PALOMINO, L, N., BERNHARDT, L, W. Flow properties of tropical fruit purees. *Journal of Food Science*, v.39, 160-161, 1974.
- RAO, M. A., COOLEY, H. J. Applicability of flow models with yield for tomato concentrates. *Journal of food process engineering*. n.3, v.6, p.159-173, 1982.
- RAO, M.A. *Rheology of fluid and semisolid foods: principles and applications*. Gaitersburg: Aspen, 1999.
- RAO, M.A., & TATTIYAKUL, J. Granule size and rheological behavior of heated tapioca starch dispersions. *Carbohydrate Polymers*, 38, 123–132, 1999.
- RAO, M. A., & RIZVI, S. S. *Engineering properties of foods*, New York, Marcel Dekker, 1986.
- RAVEN, P., EVERT, R. F., EICHHORN, S.E. *Biology of plants*. New York : W. H. Freeman, 6 ed., 1999.
- RHA, C. *Rheology of fluid food*. *Food technology*. v.32, 77-82p., 1978.
- RODRIGUES, J. A. S., PINHEIRO, R. V. R., MANICA, I., CASALI, V. W. D., CONDÊ, A. R. Comportamento de dez variedades de manga (*Mangifera indica* L.) em Viçosa e Visconde do Rio Branco, *Ceres*, Viçosa, 24, p.580-595, 1977.
- SANTOS, A. M., RASEIRA, M. B., MADAIL, J. M. *Coleção Plantar - A Cultura da Amora-Preta*, Brasília: EMBRAPAS-PI. v. 1, n.33, p 28-9, 1996.
- SILVA, S.; TASSARA, H. *Frutas no Brasil – 1º ed.*, 1998, 230p.

- SCHARAMM, G. A practical approach to rheology and rheometry. 2nd edition, Karlsruhe, Germany, 2000.
- SHARMA, S. K., MULVANEY, S. J., RIZVI, S. S. H. *Food processing engineering : theory and laboratory experiments*. United States of America : Wiley-Interscience. 2000. 348p.
- STEFFE, J. F. *Rheological Methods in Food Process Engineering*, 2^a Ed. Freeman Press, East Lansing, Michigan State, USA. 418p. 1996.
- STREETER, V. L. *Mecánica de fluidos*. México : McGraw Hill. 594p. 1996.
- SUGAI, A. Y. *Processamento descontínuo de purê de manga (Mangifera indica Linn), variedade Haden: estudo da viabilidade do produto para pronto consumo*. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. pp. 82 (Dissertação de Mestrado), 2002.
- VIDAL, J.R.M.B. *Comportamento reológico da polpa de manga (Mangifera indica L-Keitt)* – Campinas, SP, 2000. 159p. (Tese de Doutorado).
- VITALI, A. A., RAO, M.A. Flow behavior of guava puree as a function of temperature and concentration. *Journal of Texture Studies*, 13, 275-289, 1982.
- WSSA. Weed science society of America. Disponível: www.wssa.org. Acesso: 17/05/2005.
- YEN, G.C., & LIN, H.T. High pressure and heat treatment effects on pectic substances in guava juice. *Journal of Food Science*, 63, (4), 684-687, 1998.

APÊNDICE

Resultados experimentais

Tabela A.1. Dados experimentais de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento para a polpa de araçá integral (Reômetro DV-III+ e rotor SC4-27)*.

Taxa de cisalhamento (s^{-1})	Temperatura ($^{\circ}C$)					
	10	20	30	40	50	60
	Tensão de cisalhamento (Pa)					
2,80	35,75	34,70	32,67	18,50	14,84	16,12
5,60	43,31	44,47	41,81	25,36	20,72	22,40
8,40	46,85	49,37	46,99	29,28	23,47	25,98
11,20	48,67	52,71	49,12	31,10	26,06	28,34
14,00	50,87	55,58	51,40	32,57	26,53	30,43
16,80	52,69	57,54	53,71	34,00	27,65	30,89
19,60	54,39	58,92	54,97	35,47	29,49	32,32
22,40	56,26	59,08	55,37	37,29	30,01	31,90
25,20	57,73	59,66	57,00	37,85	30,85	34,32
28,00	58,01	61,37	58,40	39,15	31,41	35,58
30,80	59,64	61,25	59,13	39,46	33,02	35,97
33,60	60,36	63,07	60,22	39,69	33,25	37,53
36,40	62,00	64,40	60,34	40,16	33,34	37,72
39,20	62,95	64,42	60,97	41,16	33,39	39,04
42,00	63,54	64,75	61,04	41,14	34,39	39,06
44,80	65,22	65,68	60,83	41,91	34,93	39,48
47,60	65,05	66,29	61,16	42,00	35,49	39,33
50,40	65,12	66,13	62,02	43,38	36,56	40,25
53,20	68,32	66,64	62,07	43,75	36,59	41,13
56,00	68,74	68,83	62,49	44,38	36,59	41,41
58,80	69,42	68,65	63,33	45,10	37,43	41,83
61,60	69,11	70,23	64,05	44,92	37,64	42,76
64,40	70,58	71,12	63,77	45,83	38,17	42,3
67,20	71,24	72,01	64,54	46,76	39,22	42,78
70,00	71,07	73,31	65,05	46,85	39,43	42,30

* Dados experimentais média de três ensaios.

Tabela A.2. Dados experimentais de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento para a polpa de amora-preta integral (Reômetro LVDV-III e rotor SC4-34)*.

Taxa de cisalhamento (s^{-1})	Temperatura ($^{\circ}C$)					
	10	20	30	40	50	60
	Tensão de cisalhamento (Pa)					
2,80	2,47	1,62	1,46	1,21	1,21	0,71
5,60	3,22	2,21	1,87	1,63	1,47	0,88
8,40	3,76	2,59	2,19	2,03	1,76	1,06
11,20	4,38	2,85	2,35	2,30	2,05	1,23
14,00	4,72	3,19	2,53	2,52	2,16	1,35
16,80	5,10	3,56	2,79	2,81	2,37	1,46
19,60	5,43	3,94	3,04	2,95	2,68	1,58
22,40	5,76	4,18	3,21	3,05	2,73	1,68
25,20	6,04	4,51	3,39	3,21	2,83	1,79
28,00	6,28	4,75	3,58	3,40	2,88	1,85
30,80	6,55	4,97	3,69	3,45	2,98	1,95
33,60	6,83	5,19	3,87	3,53	2,94	2,00
36,40	7,05	5,45	4,08	3,70	3,23	2,09
39,20	7,26	5,64	4,17	3,65	3,28	2,16
42,00	7,53	5,77	4,44	3,83	3,49	2,27
44,80	7,70	6,01	4,61	3,87	3,52	2,42
47,60	7,85	6,14	4,81	4,14	3,67	2,60
50,40	8,05	6,28	4,98	4,23	3,76	2,64
53,20	8,28	6,40	5,17	4,32	3,78	2,78
56,00	8,49	6,48	5,35	4,47	3,88	2,70
58,80	8,62	6,65	5,45	4,86	4,02	2,70
61,60	8,68	6,76	5,58	4,95	4,14	2,80
64,40	8,86	6,94	5,65	5,02	4,12	3,01
67,20	9,02	7,03	5,72	5,13	4,30	3,28
70,00	9,16	7,11	5,79	5,15	4,47	3,33

* Dados experimentais média de três ensaios.

Tabela A.3. Dados experimentais de taxa de cisalhamento e viscosidade aparente ajustado pelo modelo da lei da potência para a polpa de araçá integral (Reômetro DV-III+ e rotor SC4-27)*.

Taxa de cisalhamento (s^{-1})	Temperatura ($^{\circ}C$)					
	10	20	30	40	50	60
	Viscosidade Aparente (mPa.s)					
2,80	10714	11850	11652	6369	5079	5554
5,60	5462	6018	5911	3304	2664	2902
8,40	3711	4074	3997	2283	1860	2018
11,20	2836	3102	3041	1772	1457	1576
14,00	2311	2519	2466	1466	1216	1311
16,80	1961	2130	2084	1261	1055	1134
19,60	1711	1852	1810	1116	940	1008
22,40	1523	1644	1605	1006	854	913
25,20	1377	1482	1446	921	787	839
28,00	1260	1352	1318	853	733	780
30,80	1165	1246	1214	797	689	732
33,60	1085	1158	1127	751	652	692
36,40	1018	1083	1053	711	621	658
39,20	960	1019	990	678	595	629
42,00	910	964	935	649	572	604
44,80	902	915	888	623	552	581
47,60	900	872	845	601	534	562
50,40	899	834	808	580	518	505
53,20	763	800	774	563	504	503
56,00	735	769	744	546	491	496
58,80	710	741	717	532	480	496
61,60	687	716	692	519	469	491
64,40	667	693	669	506	460	481
67,20	648	672	648	495	451	471
70,00	630	653	629	485	443	462

* Dados experimentais média de três ensaios.

Tabela A.4. Dados experimentais de taxa de cisalhamento e viscosidade aparente ajustado pelo modelo de Herschel-Bulkley para a polpa de amora-preta integral (Reômetro LVDV-III e rotor SC4-34)*.

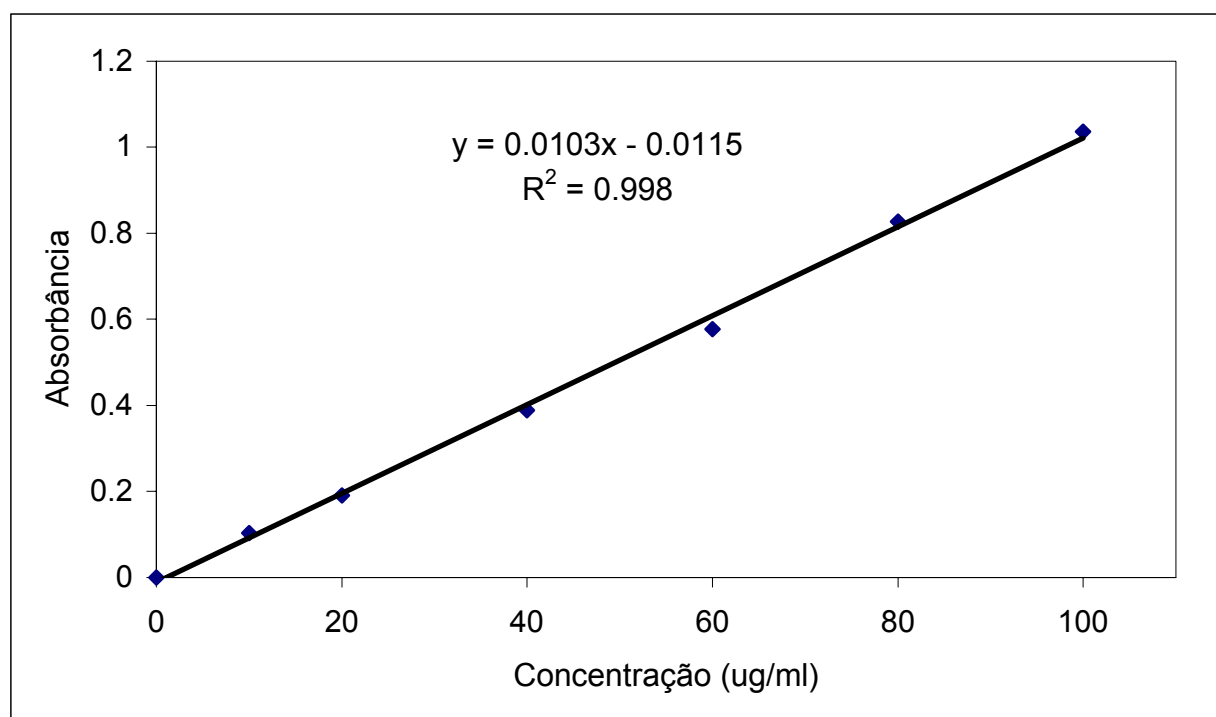
Taxa de cisalhamento (s^{-1})	Temperatura ($^{\circ}C$)					
	10	20	30	40	50	60
	Viscosidade Aparente (mPa.s)					
2,80	867	532	538	479	434	272
5,60	581	382	326	303	274	163
8,40	459	312	250	235	212	125
11,20	389	270	209	198	178	105
14,00	341	240	184	174	155	93
16,80	307	219	166	156	139	84
19,60	281	202	153	143	127	78
22,40	260	188	143	133	117	73
25,20	242	177	134	125	110	69
28,00	228	168	128	118	103	66
30,80	215	159	122	112	98	63
33,60	205	152	117	107	93	61
36,40	195	146	113	102	89	59
39,20	187	140	109	98	85	57
42,00	180	135	105	95	82	55
44,80	173	131	102	91	79	54
47,60	167	127	100	89	76	53
50,40	162	123	97	86	74	51
53,20	157	119	95	84	72	50
56,00	152	116	93	81	70	49
58,80	148	113	91	79	68	48
61,60	144	110	89	77	66	48
64,40	140	108	88	76	65	47
67,20	136	105	86	74	63	46
70,00	133	103	85	72	62	45

* Dados experimentais média de três ensaios.

Tabela A.5. Taxa de cisalhamento típicas de materiais familiares e processamento (STEFFE, 1996).

Situation	Shear Rate (1/s)	Application
Sedimentação de partículas em suspensão em um líquido	$10^{-6} - 10^{-3}$	Medicamentos, tintas, temperos
Nivelamento devido a tensão superficial	$10^{-2} - 10^{-1}$	Tintas
Drenagem sobre gravidade	$10^{-1} - 1^{01}$	Barril, Contêiner para pequenos alimentos, pintura e revestimento
Extrusão	$10^0 - 10^3$	Ração animal, pasta de dente, cereais, macarrão e polímeros
Calandragem	$10^1 - 10^2$	Massa de pão (Cilindragem)
Mastigar e engolir	$10^1 - 10^2$	Alimentos
Revestimento em profundidade	$10^1 - 10^2$	Tintas, confeitos
Mistura e agitação	$10^1 - 10^3$	Processamento de Alimentos
Escoamento em Tubulação	$10^0 - 10^3$	Processamento de Alimentos e fluxo sanguíneo
Polimento	$10^2 - 10^4$	Aplicação tópica de cremes e loções
Escovamento	$10^3 - 10^4$	Batom, polimento de unha
Pulverização	$10^3 - 10^5$	Spray drying, pulverização de tinta, atomização de combustível
Revestimento em alta velocidade	$10^4 - 10^6$	Papel
Lubrificação	$10^3 - 10^7$	Motores a gasolina

FIGURA A.1. Curva padrão do Ácido galacturônico.



PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA